ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE AGRICOLE. — *Étude cinétique des réactions du phosphate monocalcique dans des gels.* Note de MM. **Albert Demolon** et **Jean Muller**.

De nombreux chercheurs (¹) se sont attachés à caractériser les diverses combinaisons qui prennent naissance dans les sols par apport de phosphates solubles. Les réactifs d'extraction utilisés ne sauraient conduire à une séparation rigoureuse des formes de P_2O_5 coexistant dans le sol, du fait de la modification profonde du milieu qu'ils provoquent. C'est pourquoi nous avons eu recours à l'observation des réactions se produisant dans des gels, c'est-à-dire en l'absence d'eau mobile.

Technique. — 1° *Gels d'agar.* — La gélose à 1,1 % exempte ou additionnée de calcium était coulée en boîtes de Pétri de 6 cm de diamètre, à raison de 50 cm^3 par boîte. Avant gélification, on lui incorporait 5 cm^3 d'une solution à 0,4 % de divers sels et dans certains cas un tampon acéto-acétique ou un indicateur de pH.

2° *Gels alumino ou ferrisiliciques.* — Nous avons indiqué antérieurement (²) les conditions de formation de complexes alumino ou ferrisiliciques pseudosolubles. En vue d'obtenir leur gélification, nous avons opéré comme suit : A une solution de Fe_2Cl_6 ou Al_2Cl_6 anhydres à 0,5 % additionnée d'HCl (1 cm^3 d'acide à 22° pour 100 cm^3) on ajoute une solution de silicate de Na (solution concentrée $D = 1,33$ diluée à 20 %) jusqu'à légère alcalinité (environ 10 cm^3 pour 40 cm^3 par boîte de Pétri). Après quelques heures on obtient un gel consistant, translucide, exempt de fer et d'alumine solubles dans l'eau, renfermant en poids 97,5 % d'eau. On plaçait alors au centre de la plaque un granule sphérique renfermant un poids connu (20 mg) de P_2O_5, que l'on immergeait dans le gel par une légère pression du doigt.

I. Observations visuelles. — A. *Dans la gélose.* — *a.* En milieu fortement acide, pour un pH de 3,0 à 3,5 dans le cas du nitrate de fer et pour un pH de 4,0 à 4,5 dans celui du nitrate d'alumine, il y a précipitation au contact immédiat du granule. Ces pH ne se rencontrent pas dans les sols agricoles.

(¹) G. Barbier et coll., *Ann. Agron.*, 16, 1946, p. 7-36 (21 référ.); A. Demolon et P. Boischot, *Ann. Inst. Rech. Agron.*, 1953, p. 291-330 (21 référ.); R. Swenson et coll., *Soil Sc.*, 67, 1949, p. 3-21 (41 référ.).

(²) A. Demolon et E. Bastisse, *Comptes rendus*, 215, 1943, p. 188.

b. Dans une zone d'acidité moindre (pH 5,0 à 6,5) il y a migration rapide de P_2O_5 sans précipitation apparente.

c. Dans la zone alcaline la diffusion rapide du phosphate monocalcique engendre autour du granule une zone circulaire de réaction acide au delà

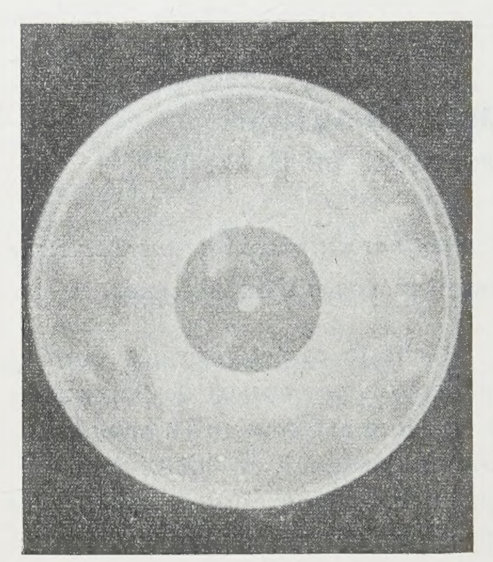


Fig. 1.

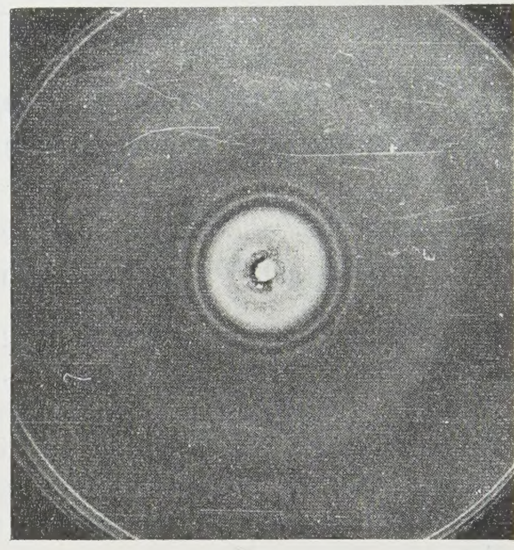


Fig. 2.

de laquelle se produit un anneau blanchâtre de phosphate bicalcique précipité (*fig.* 1); la diffusion se poursuivant, le même processus donne lieu à une précipitation périodique avec formation d'une série d'anneaux concentriques (*fig.* 2). Par addition d'un humate alcalin, il se produit une succes-

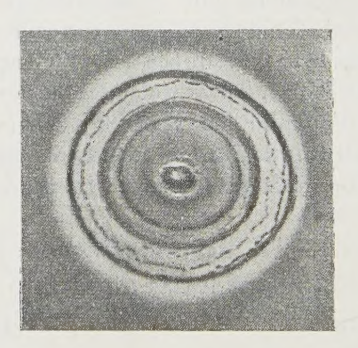


Fig. 3.

sion d'anneaux décolorés et de teinte brune, dus à l'entraînement des acides humiques qui accompagnent le phosphate monocalcique dans sa diffusion, leur séparation et leur précipitation se produisant séparément (*fig.* 3).

B. *Dans les silicogels ferriques ou aluminiques.* — En présence de sels de calcium solubles, la précipitation de phosphate bicalcique se produit dans les mêmes conditions que dans la gélose.

2. Résultats analytiques. — Après 8 jours la quantité de P_2O_5 ayant diffusé atteint environ 90 %. On élimine alors les restes du granule, au moyen d'un emporte-pièce, et on établit le bilan de P_2O_5 en séparant la zone interne A, de la zone externe B (surface = 3A). On dose successivement :

Fraction I..... P_2O_5 soluble dans l'eau (par diffusion)
» II..... » » l'acide acétique à 1 % (phosphates calciques)
» III..... » » » » sulfurique à 2 % (composés ferriques)

Dans tous les cas on retrouve ainsi la presque totalité de P_2O_5 ayant diffusé.

Dans les gels d'agar avec nitrate d'Al, le coefficient d'insolubilisation (fraction III/P_2O_5 total diffusé) reste faible, la quantité de P_2O_5 soluble eau dépassant 60 % de la quantité de P_2O_5 diffusée dans le gel. Il n'en est pas de même dans les silicogels ferriques et surtout lorque le fer est présent sous forme de Fe_2O_3 précipité, la diminution de solubilité eau de P_2O_5 s'accentuant alors notablement (tableau I).

Tableau I.

P_2O_5 % *de la quantité introduite sur forme de phosphate monocalcique.*

		I.	II.	III.	Coefficient d'insolubilisation.
Gel d'agar-agar (pH 7,2).					
Gel témoin.	Zone A.......	40	4	néant	0
	» B.......	42	6		
Nitrate d'Al	» A.......	26	9	traces	0
	» B.......	14	16		
+ nitrate de Fe.	» A.......	32	3,5	3,5	0,04
	» B.......	33	4,5		
+ oxyde de Fe.	» A.......	17	traces	43	0,67
	» B.......	4	»		
Gel alumino-silicique (pH 7,3).					
Sans acides humiques.	» A.......	32,5	2,5	5	0,14
	» B.......	41,5	1,5	8	
+ acides humiques.	» A.......	28	4	2	0,08
	» B.......	40	4	4,5	
Gel ferri-silicique (pH 7,3).					
Sans acides humiques.	» A.......	22	0,5	36	0,47
	» B.......	25	$<0,5$	6	
+ acides humiques.	» A.......	26	0,5	22	0,30
	» B.......	34	$<0,5$	5,5	

La présence d'acides humiques dans les gels alumino et ferrisiliciques favorise le maintien de P_2O_5 sous forme soluble eau.

Le rôle du pH a été étudié pour les gels alumino et ferrisiliciques dans la zone comprise entre 5,5 et 7,5 (tableau II). La rétrogradation de P_2O_5 est d'autant plus marquée que le milieu est plus acide, le coefficient d'insolubilisation variant pour les gels aluminosiliciques de 0,25 à 0,09 et pour les gels ferrisiliciques de 0,78 à 0,39.

Tableau II.

Répartition % de P_2O_5 *ayant diffusé dans les gels alumino et ferrisiliciques à divers* pH.

	Gel aluminosilicique.				Gel ferrisilicique.			
pH	I.	II.	III.	Coefficient d'insolubilisation.	I.	II.	III.	Coefficient d'insolubilisation.
5,5...	69	5,0	25	0,25	21	1	78	0,78
6,0...	72	6,5	21	0,21	25,5	1	72,5	0,73
6,5...	80	5,5	14,5	0,14	30,5	1,5	67,5	0,67
7,0...	84	4,5	11	0,11	47	1,5	51	0,51
7,5...	84,5	6,5	9	0,09	58,5	2	38,5	0,39

En conclusion :

1° Contrairement à ce que l'on admet généralement en agronomie l'acide phosphorique persiste temporairement en proportion plus ou moins importante à l'état soluble-eau dans les gels. La zone de pH = 5,6 à 7,3 est favorable au maintien de P_2O_5 sous cette forme. C'est là un fait très important, qui explique le mode d'action propre au superphosphate.

2° C'est le fer à l'état de sesquioxyde qui donne lieu aux phénomènes de fixation de beaucoup les plus marqués. Les combinaisons ferriques formées se dissocient par relèvement du pH; elles sont solubles dans SO_4H_2 à 2 %. Lorsque le fer est dissimulé soit par les acides humiques, soit sous forme de complexe silicique, il intervient d'autant moins que l'on s'approche davantage de la neutralité.

PHYSIOLOGIE. — *Décalcification partielle expérimentale du têtard de Grenouille.*

Note de MM. **Henri Devaux** et **Roger Cambar**.

Le taux extrême de décalcification des têtards, mis dans une solution d'un sel alcalin, dépasse légèrement 30 % de la masse totale du Ca de ces têtards. Tel serait le taux du Ca labile compatible avec la vie. Toute décalcification supérieure tend à provoquer la mort.

Les recherches poursuivies par l'un de nous depuis plus de 50 ans ont démontré qu'il est possible de provoquer une importante perte de calcium

chez divers animaux aquatiques si ces derniers sont plongés dans des solutions salines (ClK en particulier) faiblement concentrées (2 ‰). La quantité de Ca perdu peut être importante sans que les animaux subissent des troubles apparents. Ce phénomène doit être interprété comme une permutation entre cations alcalins et alcalinoterreux. Les présentes recherches ont pour but de déterminer le taux extrême de décalcification compatible avec une survie normale du sujet en expérience.

Matériel et expériences. — Nous avons utilisé des têtards de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.). Les expériences débutent environ 15 jours avant la métamorphose, soit avant l'édification d'un squelette rigide important. Têtards expérimentaux et témoins proviennent d'une même ponte et sont élevés dans des conditions identiques d'où l'homogénéité parfaite des divers lots utilisés. Pendant toute la durée de l'expérience, les têtards ne reçoivent aucune nourriture. De plus, dans chaque récipient, l'évaporation est exactement compensée par addition d'eau distillée.

Le protocole des expériences est le suivant :

Groupe A (5 lots). — Chaque lot est placé dans 200 cm^3 de solution de ClK à 2 ‰ dans l'eau distillée.

Groupe B (5 lots). — Placés de la même façon dans une solution de ClK à 1 ‰.

Groupe C (5 lots). — Placés de la même façon dans l'eau distillée.

Groupe D (5 lots). — Témoins placés de la même façon dans l'eau de mare.

Chaque lot expérimental ou témoin est composé de 10 têtards.

Au début de l'expérience, on détermine les valeurs suivantes : poids frais initial moyen d'un lot de 10 têtards, 3,655 g; poids sec initial moyen d'un lot de 10 têtards, 0,402 g [soit une quantité d'eau de 3,253 g (89 %)]; teneur en Ca (Ca^{++}) exprimée pour 10 g de poids frais, 31,2 mg [1].

Résultats. — La durée de l'expérience est de 14 jours. Les résultats concernant les variations du poids frais et de la teneur en Ca sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

1° *Diminution du poids frais* (valeur moyenne par lot de 10 têtards).

Groupes.	Poids après 5 jours (g).	Perte par rapport au poids initial (%).	Poids après 14 jours (g).	Perte par rapport au poids initial (%).
Groupe A.	2,778	24	2,084	43
Groupe B.	3,033	17	2,669	27
Groupe C	3,400	7	3,217	12

(1) Le dosage de l'ion calcium a été effectué par la méthode classique : précipitation sous forme d'oxalate de calcium (milieu acétique) dosage de l'ion oxalique par manganimétrie (milieu sulfurique).

Cette diminution de poids frais peut être considérée comme entièrement provoquée par une perte d'eau. La perte de poids sec causée par l'inanition n'intervient que d'une façon absolument négligeable dans les pourcentages indiqués. Le poids frais des témoins en inanition ne subit pas de modifications notables.

2° *Perte de calcium.* — Valeur moyenne calculée en Ca^{++} pour 10 g de poids frais. Évaluée à la fin de l'expérience (après 14 jours), elle est révélée importante.

Groupes.	Quantité de calcium (mg).	Perte de calcium par rapport au taux initial (%).
Groupe A	21,6	30,7
Groupe B	24,3	22,1
Groupe C	27,6	11,5

3° *Déroulement de la métamorphose dans les divers lots de têtards.* — Dès que la queue commence à régresser, il est nécessaire de modifier les conditions d'élevage des têtards afin de leur permettre de s'adapter progressivement à la vie aérienne. Les têtards sont placés individuellement dans une boîte de Pétri assez profonde, couverte, sur le fond de laquelle est posée un disque de papier filtre recouvert d'une couche de 4 à 5 mm seulement d'eau distillée.

Nous avons ainsi comparé la métamorphose des têtards en expérience et des têtards témoins.

Lots C. — Métamorphose normale, légèrement retardée (2 à 4 jours). Aspect normal des individus métamorphosés. Mortalité pendant la métamorphose : 28 %.

Lots B. — Métamorphose normale. Retard de 4 à 6 jours. Vitalité amoindrie, principalement avant la résorption de la queue. Pattes antérieures et postérieures très bien développées. Mortalité pendant la métamorphose : 32 %.

Les individus métamorphosés montrent la même agilité que les témoins, soit pour la marche, soit pour le saut (mouvements provoqués et mesure des déplacements).

Lots A. — Métamorphose normale; même retard que pour les précédents. Mortalité pendant la métamorphose : 44 % et principalement après l'apparition des pattes antérieures et le début de régression de la queue. Vitalité assez faible; les mouvements provoqués peuvent néanmoins avoir la même amplitude que chez les témoins.

Discussion. — Nous devons tenir compte, dans les résultats exposés, de l'influence de l'inanition expérimentale qui se superpose aux troubles provoqués par la perte importante de Ca. Seul l'emploi d'une nourriture absolument dépourvue de Ca permettrait de dissocier les deux phénomènes.

En dehors de l'époque de la métamorphose, la perte de Ca ne provoque aucun trouble apparent. En outre, on peut affirmer qu'une perte brusque et importante de Ca n'entrave pas la succession normale des divers épisodes de la métamorphose.

Cet ensemble de faits, ainsi que les résultats obtenus sur d'autres organismes (H. Devaux), montrent qu'il est possible de priver un animal d'une quantité importante de Ca pouvant dépasser 30 % de la quantité totale sans provoquer de troubles graves. Mais il semble que cette proportion doive être considérée comme une limite extrême. Il est donc certain qu'il existe, à l'état normal, une quantité de Ca pouvant être qualifiée de « labile ». On doit dès lors lui opposer la quantité de Ca restant, non séparable par les mêmes moyens expérimentaux, paraissant donc liée à l'organisme par des forces plus puissantes et bien distinctes dont l'intégrité doit être nécessairement respectée pour permettre la vie normale de cet organisme. Ces conclusions s'appliquent certainement à d'autres constituants minéraux, Mg en particulier.

PHYSIOLOGIE. — *Indice chronologique vestibulaire de l'acide glutamique du glutamate de* Na *et du glutamate de* Ca. Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, Mmes **Violette Edel** et **Renée Chighizola**.

L'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (G. Bourguignon) permet de distinguer les médicaments ([1]) et diverses substances toxiques ([2]) en abaisseurs, élévateurs, neutres et mixtes de cette chronaxie.

Parmi les *abaisseurs*, nous avons retenu la thyroxine, l'acide acétyl-salicylique, la quinine, la strychnine, la caféine (ainsi que thé, café), l'iode, le pyramidon, l'antipyrine, l'ortedrine, l'insuline, le dagenan, le glycérophosphate de chaux, le strophantus, la digitaline, la coca, l'amide nicotinique.

Parmi les *élévateurs*, nous avons étudié ; la thiamine, les vitamines B_2, B_6, B_{12}, l'acide ascorbique, l'acide phosphorique et les phosphates mono-calciques, bicalciques, mono-sodique, le formiate de Na, le glucose, le saccharose, l'arsenic (anhydride arsenieux).

Parmi les *neutres*, le phényl-éthyl-malonylurée, l'acide nicotinique.

Parmi les *mixtes*, (action élévatrice, ou abaissante suivant les doses) la noix vomique, le méthylarsinate disodique, le vin. On voit la variété de ces diverses substances.

Il ne semble pas, pour l'instant du moins, possible d'attribuer avec certitude une action thérapeutique particulière à ces médicaments suivant leur action sur la C. V.

Pourtant de nos recherches cliniques et expérimentales nous avons retenu l'indication que les médicaments *abaisseurs*, étaient en général des excitants

---

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) G. Mouriquand et J. Coisnard, *Presse Médicale*, nos 12, 16, 1946, p. 173.

([2]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 855.

neuropsychiques; les *élévateurs,* des stabilisateurs neuropsychiques (au moins à doses modérées).

Il y a sur ce point des recherches à poursuivre car chaque médicament ne se caractérise pas évidemment par la seule action chronaxique mais possède d'autres actions physiologiques et thérapeutiques qui jouent parallèlement à elle.

Nous signalerons pourtant que certains retards psychiques [dont les mieux caractérisés sont ceux du mongolisme (G. Bourguignon, G. Mouriquand et coll.) et du myxœdème] s'accompagnent d'une forte élévation de la C. V. qu'abaisse nombre « d'abaisseurs » en améliorant, dans une certaine mesure du moins, leur psychisme et leur comportement général.

Dans ces conditions on pouvait se demander dans quelle catégorie chronaxique s'inscrivent l'acide glutamique et ses sels (glutamate de Na, glutamate de Ca). Cette substance est, on le sait, considérée comme améliorant le psychisme de l'épileptique (Price, Woelsch, Putnam, Wagner, etc. et le comportement de l'oligophrénie sans accroissement de capacités intellectuelles) (Delay, Pichot).

Nous avons constaté avec nombre d'auteurs qu'elle améliorait le psychisme de divers « retardés » paresseux ou inattentifs scolaires.

Nous ne retiendrons ici que les recherches expérimentales, les recherches cliniques étant en cours.

Rappelons toutefois que jusqu'ici les réactions du Pigeon devant la C. V. se sont montrées à nous identiques à celles de l'Homme pour les médicaments ou toxiques étudiés.

En ce qui concerne l'acide glutamique et ses sels glutamate de Na, glutamate de Ca (procurés par M. J. Chareton) nous avons constaté :

Pour l'acide glutamique, la C. V. étant mesurée au départ, puis appréciée de 5 en 5 mn précédant la première heure, puis jusqu'au quatrième jour après doses quotidiennes répétées (avec mesure quotidienne). Nous avons obtenu en employant des doses progressives les résultats suivants :

Nous avons noté au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 2 σ, pour 0,50 g de 3 σ, pour 1 g de 6 σ; au bout du 4e jour, l'abaissement avec cette dernière dose est à 9 σ.

Pour le glutamate de Na *monosodique* : au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 3 σ, pour 0,50 g de 5 σ, pour 1 g de 6 σ; avec cette dose au 4e jour de 9 σ.

Pour le glutamate de Ca : au bout d'une heure un abaissement : pour 0,25 g de 8 σ, pour 0,50 g de 9 σ, pour 1 g de 10 σ; au bout du 4e jour (pour 1 g) 11 σ.

On remarquera que l'abaissement de la C.V. est à peu près de même ordre pour l'acide glutamique et le glutamate de Na, alors que le glutamate de Ca jouit d'une action plus rapide et plus profonde.

L'acide glutamique et ses sels de Na et de Ca doivent donc être rangés dans la classe des médicaments « abaisseurs » de la C. V.

Comme la plupart de ceux-ci ils paraissent doués d'une action neuro-excitatrice qui s'est en particulier caractérisée chez nos pigeons par de brusques échappées, la difficulté de capture, une forte agitation pendant l'examen.

Cette action « excitante » (pouvant aller jusqu'à l'insomnie) nous l'avons observée chez plusieurs de nos petits malades (non chez tous) et chez des écoliers.

Chez ces derniers l'acide glutamique aussi bien que ses sels de Na et de Ca agissent, généralement, dans le sens d'une activité scolaire accrue et d'une meilleure attention.

M. **Charles Poisson** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *La Physique du globe à Madagascar*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale, en remplacement de M. *Emmanuel Leclainche*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	65.	67.	65.
	Nombre de suffrages		
M. René Dujarric de La Rivière	22	32	39
M. René Fabre	19	20	18
M. Clément Bressou	15	11	6
M. André Thomas	6	4	2
M. Eugène Aubel	2		
M. Émile Terroine	1		

M. **René Dujarric de La Rivière**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

DÉSIGNATIONS.

M. **Gaston Dupouy** est désigné pour représenter l'Académie dans le **Conseil supérieur des Travailleurs intellectuels**, créé par décrets des 25 juillet 1953

et 10 avril 1954 pour se substituer à la Commission nationale du Statut des Travailleurs intellectuels.

MM. **Jacques Hadamard**, **Émile Borel**, **Maurice de Broglie**, **Henri Villat**, **Louis de Broglie**, **Gaston Julia**, sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Paris, les 15, 16 et 17 mai 1954, à l'occasion du Centième anniversaire de la naissance de **Henri Poincaré**.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la **LIe Exposition d'Instruments et Matériel scientifiques**, organisée par la **Société de Physique** à la Sorbonne, du 1er au 5 juin 1954.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Michel Saint-Paul. *Compte rendu du IVe Congrès de la Société Européenne d'Hématologie.*

2° *Les groupes sanguins chez les Basques et chez certaines populations méditerranéennes. — Les groupes sanguins des populations du Bassin Méditerranéen*, par A. Eyquem et Michel Saint-Paul.

3° Institut pour la recherche scientifique en Afrique Centrale. *Quatrième Rapport annuel*, 1951.

4° Unesco. *Les hommes contre l'ignorance.*

5° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Troudy vtorogo sovetchania po voprosam kosmogony*, 19-22 *maia* 1952 (*Travaux de la 2e délibération sur des questions de cosmogonie*).

6° *Briefe Franz Xaver Freiherrn von Zach, direktors der Herzoglichen Sternwarte am Gotha-Seeberg und seines nachfolgers Bernhards von Lindenau, von* 1791-1816, *an P. Martin Alois David, adjunkt und direktor der königlich Prager Sternwarte*, aus dem Archiv der Prager Sternwarte herausgegeben von Otto Sezdl, in *Publications de l'Observatoire National de Prague*. C. 11.

7° Alessandro Marcello. *La nuova fenologia. — Il concetto di interazione in sinfenologia.*

8° Musei Macedonici scientiarum naturalium. *Fragmenta balcanica.* Tome I, n°s 1-3. — *Acta.* Tome I, n°s 1-10. — *Annales Musei Serbiæ meridionalis.* Tome I, n°s 1-7.

ALGÈBRE ET THÉORIE DES RELATIONS. — *Systèmes de coordonnées relationnels III. « τ », fermetures et systèmes symétriques.* Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Les « τ » fermetures permettent d'élaborer une géométrie relationnelle et de ramener par des immersions canoniques toute théorie ascendante à une théorie descendante. Les applications au couplage des relations [généralisation du couplage des machines au sens d'Ashby (1)] et les applications des systèmes symétriques en algèbre, en analyse combinatoire, et en statistique seront précisées ultérieurement.

1. Soient E un ensemble, $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ deux systèmes de directions associés (2) que nous supposerons repérés biunivoquement par un ensemble d'indices I (3). Soient $\Sigma \subset E \times E$ une relation binaire entre éléments de E et $\tau \subset I \times I$ une relation binaire entre indices. On pose

$$\Sigma^\tau = \bigcap_{(j,k) \in \tau} R_k \Sigma R_j.$$

On a les propriétés suivantes :

1° $\Sigma^\emptyset = E \times E, \qquad \emptyset^\tau = \begin{cases} \emptyset & \text{si } \tau \neq \emptyset, \\ E \times E & \text{si } \tau = \emptyset, \end{cases}$

2° $\Delta^\tau = R_{E_{\Delta_\tau}}, \qquad$ en particulier $\Delta^{\Delta_1} = \Delta,$

3° Si $A \subset E, \quad B \subset E, \qquad (A \times B)^\tau = A^{pr_1 \tau} \times B^{pr_2 \tau}$ (4),

4° $\overset{-1}{\widehat{\Sigma^\tau}} = \left(\overset{-1}{\Sigma}\right)^{\overset{-1}{\tau}}, \qquad \Sigma^{\tau_1 \cup \tau_2} = \Sigma^{\tau_1} \cap \Sigma^{\tau_2},$

5° $\Sigma_1 \subset \Sigma_2, \quad \tau_2 \subset \tau_1 \to \Sigma_1^{\tau_1} \subset \Sigma_2^{\tau_2}.$

En s'appuyant sur le lemme : $\tau \subset J \times K \to R_K \Sigma^\tau R_J = \Sigma^\tau$, on montre que « τ » est une C-fermeture (5). On déduit également de ce lemme (6) que, quels que soient J, K sous-ensembles de I, et quel que soit τ, on a

$$R_K \Sigma^\tau = \Sigma^{\Delta_K \tau} \Delta_{pr_1 \Sigma^{\Delta_K \tau}}, \qquad \Sigma^\tau R_J = \Delta_{pr_2 \Sigma^{\tau \Delta_J}} \Sigma^{\tau \Delta_J}.$$

On démontre les propriétés de transfert suivantes :

Σ rectangle $\to \Sigma^\tau$ rectangle;

---

(1) J. Riguet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 425.

(2) J. Riguet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2369.

(3) J. Riguet, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 435.

(4) On définit pour $X \subset E$ et $J \subset I$ le J-pavé engendré par X : $X^J = \bigcap_{j \in J} R_j(X)$. C'est une C-fermeture (cela résulte du fait que « τ » est une C-fermeture).

(5) Autrement dit $\Sigma \subset \Sigma^\tau = (\Sigma^\tau)^\tau$ et $\Sigma_1 \subset \Sigma_2 \to \Sigma_1^\tau \subset \Sigma_2^\tau$.

(6) En s'appuyant sur la proposition : si R est difonctionnelle et si S_1 et S_2 sont deux relations quelconques, on a $R\left(\overset{-1}{R} R S_1 \cap S_2\right) = R S_1 \cap R S_2$.

Σ carré et τ réflexive $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ carré;

Σ réflexive $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ réflexive;

Σ et τ symétriques $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ symétrique.

2. Soit $M \subset E$ une *quasi-diagonale* de $\mathcal{R}$, autrement dit un sous-ensemble de E n'ayant au plus qu'un élément en commun avec chaque classe de R_i (7).

Soient $\Sigma \subset M \times M$, $\Sigma_1 \subset M \times M$, $\Sigma_2 \subset M \times M$. On a alors les propriétés suivantes :

$\Sigma_2^{\tau_2} \Sigma_1^{\tau_1} \subset (\Sigma_2 \Sigma_1)^{\tau_2 \tau_1}$;

$(\Sigma_1 \cap \Sigma_2)^{\tau} = \Sigma_1^{\tau} \cap \Sigma_2^{\tau}$;

$\Delta_M \Sigma^{\tau} \Delta_M = \Sigma$;

$\Sigma_1^{\tau} = \Sigma_2^{\tau} \leftrightarrow \Sigma_1 = \Sigma_2$;

Σ transitive et τ dense $\rightarrow$ Σ^{τ} transitive (8);

Σ difonctionnelle $\rightarrow$ Σ^{τ} difonctionnelle;

Σ alternance et τ symétrique $\rightarrow$ Σ^{τ} alternance;

Σ quasi-équivalence, τ symétrique et dense $\rightarrow$ Σ^{τ} quasi-équivalence;

Σ quasi-fonctionnelle et τ est sur $\rightarrow$ Σ^{τ} quasi-fonctionnelle;

Σ relation d'ordre $\rightarrow$ Σ^{Δ_I} relation d'ordre.

3. On dira que $M \subset E \times E$ est une *diagonale* de $\mathcal{R}$ lorsque M est un système de représentants commun à tous les R_i (9). Un système de directions $\mathcal{R}$ sera dit *symétrisable* s'il existe au moins une diagonale, il sera dit *symétrisé* par M si on a choisi une diagonale M. Dans ce cas on dira encore que $(\mathcal{R}, M)$ est un *système symétrique de coordonnées relationnelles* et que le sous-ensemble réduit à un élément $\Delta_M R_i(x)$ est la $i^{\text{ème}}$ *coordonnée* de x :

$\mathcal{A}(\mathcal{R}) \cap \mathcal{A}(M)$ sera appelé le *groupe des mouvements* de $(\mathcal{R}, M)$ (10);

$\mathcal{A}(\mathcal{R}) \cap \mathcal{T}(M)$ sera appelé le *groupe des rotations* de $(\mathcal{R}, M)$;

$\mathcal{T}(\mathcal{R}) \cap \mathcal{A}(M)$ sera appelé le *groupe des translations* de $(\mathcal{R}, M)$.

Théorème. — *Le groupe des mouvements de* $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Σ^{τ} *lorque* Σ *parcourt le groupe symétrique de* M *et* τ *le groupe symétrique de* I.

Le groupe des rotations de $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Δ_M^{τ} *lorsque* τ *parcourt le groupe symétrique de* I.

Le groupe des translations de $(\mathcal{R}, M)$ *est identique au groupe constitué par les* Σ^{Δ_I} *lorsque* Σ *parcourt le groupe symétrique de* M.

---

(7) C'est-à-dire, quel que soit i, $\Delta_M R_i \Delta_M = \Delta_M$.

(8) En particulier, Σ transitive et τ quasi-réflexive $\rightarrow \Sigma^{\tau}$ transitive.

(9) C'est-à-dire, quel que soit i, $\Delta_M R_i \Delta_M = \Delta_M$ et $R_i \Delta_M R_i = R_i$.

(10) Rappelons (*cf.* J. Riguet, *Fondements de la théorie des relations binaires*, Paris, 1951) que $\mathcal{A}(\mathcal{R})$ désigne le groupe des permutations Σ de E telles que quel que, soit i, il existe j tel que $\Sigma R_i \overset{-1}{\Sigma} = R_j$; que $\mathcal{A}(M)$ est le groupe des Σ telles que $\Sigma(M) = M$; que $\mathcal{T}(\mathcal{R})$ désigne le groupe des Σ telles que, quel que soit i, $\overset{-1}{\Sigma} R_i \Sigma = R_i$; et que $\mathcal{T}(M)$ est le groupe des Σ telles que, quel que soit $m \in M$, $\Sigma(m) = \{ m \}$.

On a $\Sigma^{\tau} = \Sigma^{\Delta_I}\Delta_M^{\tau} = \Delta_M^{\tau}\Sigma^{\Delta_I}$ et $\Sigma^{\Delta_I} = \Delta_M^{\cdot} \to \Sigma = \Delta_M$ et $\tau = \Delta_I$, ce qui montre que le groupe des mouvements est le produit direct du groupe des rotations (isomorphe au groupe symétrique de I) et du groupe des translations (isomorphe au groupe symétrique de M) :

ALGÈBRE. — *Sur quelques classes de demi-groupes possédant certaines propriétés des semi-groupes.* Note de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous définissons deux classes de demi-groupes généralisant les semi-groupes à droite ou à gauche, et nous étendons à ces demi-groupes certaines propriétés des semi-groupes.

1. Un demi-groupe est dit *limitatif à droite* si la relation $ax = bx = a$ entraîne $a = b$. Un demi-groupe vérifiant la règle de simplification à droite est évidemment limitatif à droite.

Théorème 1. — *S'il n'est pas vide, l'ensemble* E *des éléments idempotents d'un demi-groupe* D *limitatif à droite est un anti-semi-groupe à droite* (*demi-groupe dont les éléments sont permis à droite*). *De plus, ces éléments idempotents sont éléments neutres à droite de* D.

Soient $e_1 \in E$ et $e_2 \in E$. On a $e_1 e_2 e_1 . e_1 = e_1 e_2 . e_1 = e_1 e_2 e_1$; d'où $e_1 e_2 e_1 = e_1 e_2$ et $e_1 e_2 e_1 e_2 = e_1 e_2$. Des égalités $e_1 e_2 . e_2 = e_1 . e_2 = e_1 e_2$ il suit $e_1 e_2 = e_1$. Si $x \in D$, on a $xe_1 . e_1 = x . e_1 = xe_1$, et donc $xe_1 = x$.

Corollaire 1. — *Un demi-groupe* D *limitatif* (*à droite et à gauche*) *contient au plus un idempotent qui est alors élément neutre de* D.

Corollaire 2. — *Tout demi-groupe limitatif à droite ou à gauche et possédant un élément net est un groupe.*

Cette propriété résulte du fait que tout demi-groupe possédant un élément net possède par le fait même un élément idempotent et net ([1]).

Théorème 2. — *Tout demi-groupe inversé* ([2]) *et limitatif à droite vérifie l'axiome des quotients à gauche.*

En effet, soient $a \in D$, $b \in D$. Il existe un élément a' tel que les produits $e_1 = a'a$ et $e_2 = aa'$ soient idempotents. D'après le théorème 1, e_1 et e_2 sont éléments neutres à droite de D. Nous avons donc $ba' . a = be_1 = b$ et b est net à gauche. L'égalité $ba' . a = y . a$ entraîne alors $ba' . aa' = y . aa'$ et donc $ba' = y$.

([1]) *Cf.* A. H. Clifford et D. D. Miller, *Amer. J. Math.*, 70, 1948. Dans ce Mémoire, les éléments nets sont appelés éléments zéroïdes.

([2]) Un demi-groupe D est inversé si pour tout $x \in D$ il existe x' tel que les éléments xx' et $x'x$ soient idempotents. Nous avons primitivement (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1336) fait la distinction entre demi-groupes inversés à droite ou à gauche, demi-groupes inversés et demi-groupes inversés réguliers. M. R. Croisot nous a signalé que ces différentes notions sont en réalité équivalentes. C'est pourquoi nous appellerons dorénavant ces demi-groupes demi-groupes inversés.

COROLLAIRE 1. — *Tout demi-groupe inversé et limitatif est un groupe.*

COROLLAIRE 2. — *Tout demi-groupe limitatif fini est un groupe.*

En effet, il résulte facilement d'une proposition de D. Rees (3) que tout demi-groupe cyclique fini possède un élément idempotent net, et donc que tout *demi-groupe fini* est *inversé*.

Si le demi-groupe D est limitatif à droite, la relation $x^n = x^{n+1}$ entraîne $x^2 = x$. Si de plus D possède un élément neutre e, on a $x = e$.

Les résultats précédents permettent d'étendre aux demi-groupes limitatifs ordonnés certaines propriétés des semi-groupes ordonnés (4). Nous avons ainsi :

1° Dans un demi-groupe limitatif demi-réticulé, si a est tel que a^n soit entier, a est aussi entier et de $a^n = e$ résulte $a = e$ (e étant l'élément-unité).

2° Tout demi-groupe limitatif ordonné résidué avec élément unité est intégralement fermé.

2. Un demi-groupe dont tous les éléments sont intègres (5) à droite est dit *complètement intègre à droite.*

THÉORÈME 3. — *S'il n'est pas vide, l'ensemble* E *des éléments idempotents d'un demi-groupe* D *complètement intègre à droite est un anti-semi-groupe à droite. La relation* $xe = ex$ *avec* $e \in E$, $x \in D$, *entraîne* $xe = x$.

Si $e_1 \in E$, $e_2 \in E$, on a $e_1e_2 . e_1e_2 = e_1e_2e_1 . e_1e_2$; d'où $e_1e_2 = e_1e_2e_1$ et $e_1e_2 = e_1e_2e_1e_2$. De $e_1 . e_1e_2 = e_1e_2 . e_1e_2$ suit $e_1 = e_1e_2$. Si $xe = ex$, l'égalité $x . ex = xe . ex$ entraîne $x = xe$.

THÉORÈME 4. — *Tout demi-groupe complètement intègre à droite, dont chaque élément a possède un élément a' tel que le produit* $aa' = a'a$ *soit idempotent, vérifie l'axiome des quotients à droite.*

De $aa' . a = a . a'a = a . aa'$ suit, d'après le théorème 3, $a . aa' = a$. Tout élément idempotent e de D est alors élément neutre à droite de D, car $ae = a . aa' . e = a . aa' = a$ puisque aa' est idempotent, donc permis à droite d'après le théorème 3.

La suite de la démonstration est alors la même que celle du théorème 2.

Si D est un demi-groupe complètement intègre à droite, la relation $a^{m+1} = xa^m$ entraîne $a = x$.

THÉORÈME 5. — *Un anneau* A, *dont les éléments différents de zéro sont intègres à droite par rapport à la multiplication ne possède pas de véritables diviseurs de zéro à droite.*

En effet, supposons que l'on ait $ba = 0$, avec $a \neq 0$, $b \neq 0$. Nous pouvons

---

(3) *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 388.

(4) *Cf.* M. L. DUBREIL-JACOTIN, L. LESIEUR et R. CROISOT, *Cahiers Scientifiques*, Gauthier-Villars, 1953 (*voir* th. 3, p. 139 et th. 7, p. 161).

(5) Un élément a est intègre à droite si la relation $a^2 = xa$ entraîne $a = x$. Cf. *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1399-1421.

écrire $b = a - x$ et nous avons alors $(a-x)a = a^2 - xa = 0$. D'où $a^2 = xa$ et puisque a est intègre à droite $x = a$. Par conséquent, $b = a - a = 0$ contre l'hypothèse.

Si A est de plus commutatif, A est alors un domaine d'intégrité.

Si le demi-groupe D est complètement intègre à droite, la relation $xa = bx = a$ entraîne $a = b$, car on a $b.xa = a^2$.

Tout demi-groupe complètement intègre (à droite et à gauche) est limitatif.

Soit $ax = bx = a$. De $axa = a^2$ suit $a = xa = bx$, et, d'après ci-dessus, $a = b$. On montre de même que l'égalité $xa = xb = a$ entraîne $a = b$.

Par des exemples, on peut voir qu'un demi-groupe limitatif n'est pas nécessairement complètement intègre. De même, il existe des demi-groupes complètement intègres qui ne sont pas des semi-groupes.

ALGÈBRE. — *Généralisation de l'équivalence d'Artin.*

Note (*) de M. **Italico Molinaro**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note antérieure [1], nous avons introduit la notion de gerbier nomal et précisé les notations utilisées. Nous introduirons ici des gerbiers nomaux particuliers que nous appellerons nomaux fermés qui comprennent comme cas particuliers les gerbiers intégralement fermés et pour lesquels l'équivalence nomale possède des propriétés remarquables.

Théorème 1. — *Si dans un gerbier $\mathfrak{T}$ une congruence $\mathcal{R}$ est telle que $\mathfrak{T}/\mathcal{R}$ soit un groupe et que α soit élément maximum de sa classe, $\mathcal{R}$ est l'équivalence $\mathcal{A}_\alpha$.*

Montrons d'abord que $\alpha:\alpha$ est l'élément maximum de la classe de e modulo $\mathcal{R}$. En effet, soit $e_1 \equiv e(\mathcal{R})$, on a $\alpha e_1 \equiv \alpha(\mathcal{R})$, $\alpha e_1 \leq \alpha$, $e_1 \leq \alpha:\alpha$; d'autre part $\alpha = \alpha(\alpha:\alpha)$, $\alpha e_1 \equiv \alpha(\alpha:\alpha)(\mathcal{R})$, d'où $e_1 \equiv \alpha:\alpha(\mathcal{R})$, car $\mathfrak{T}/\mathcal{R}$ est un groupe.

Lemme. — *Étant donné une congruence $\mathcal{R}$ régulière par rapport à la multiplication et à l'union et telle que la classe de x ne contienne que des éléments inférieurs à x, si toute classe modulo $\mathcal{R}$ contient un résiduel de x, on a $\mathcal{R} = \mathcal{A}_x$.*

Sinon une classe modulo $\mathcal{A}_x$ au moins se décomposerait en plusieurs classes modulo $\mathcal{R}$ et contiendrait plusieurs résiduels de x, ce qui est absurde (th. 1 et 2, Note précédente).

Soit alors A une classe modulo $\mathcal{R}$ et $a \in A$; il existe $a^\star$ tel que $aa^\star \equiv e(\mathcal{R})$; on a $aa^\star \leq \alpha:\alpha$, $a^\star \leq (\alpha:\alpha):a$, $aa^\star \leq a[(\alpha:\alpha):a] \leq \alpha:\alpha$, d'où

$$a[(\alpha:\alpha):a] \equiv e \quad (\mathcal{R}). \tag{1}$$

Ceci montre que $(\alpha:\alpha):a \in A^{-1}$, donc $(\alpha:\alpha):[(\alpha:\alpha):a] \in (A^{-1})^{-1} = A$. Toute classe A contient un résiduel de α, $\mathcal{R} = \mathcal{A}_\alpha$.

(*) Séance du 26 avril 1954.

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1284.

THÉORÈME 2. — *La condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{C}/\mathfrak{A}_\alpha$ soit un groupe est que α soit élément nomal.*

La condition est nécessaire, d'après (1).

Elle est aussi suffisante : car si α est nomal, $a_1 \equiv \alpha : \alpha a(\mathfrak{A}_\alpha)$ est tel que $aa_1 \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$.

COROLLAIRE. — *Si α est élément nomal, l'équivalence $\mathfrak{A}_\alpha$ peut se définir par $a \equiv b(\mathfrak{A}_\alpha)$ si et seulement s'il existe $e_1 \equiv e_2 \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$ tels que $e_1 a = e_2 b$.*

Définition. — Nous dirons qu'un gerbier est *nomal fermé* s'il est nomal et si l'on a, pour tout a,

(2) $$a : (\alpha : \alpha) \equiv a \quad (\mathfrak{A}_\alpha).$$

On voit immédiatement que : *Tout gerbier intégralement fermé est nomal fermé.*

THÉORÈME 3. — *Pour qu'un gerbier nomal soit fermé, il est nécessaire et suffisant que l'on ait*

$$e : (\alpha : \alpha) \equiv e \quad (\mathfrak{A}_\alpha).$$

C'est nécessaire. C'est aussi suffisant, car si l'on pose $a : (\alpha : \alpha) = b$, on a $b \leqq a$; d'autre part, $b : a = (a : a) : (\alpha : \alpha)$; or, $e \leqq a : a \leqq \alpha : \alpha$, par suite $e : (\alpha : \alpha) \leqq b : a \leqq \alpha : \alpha$, donc $b : a = e_1 \equiv e$, d'où $e_1 a \leqq b \leqq a$, ce qui entraîne $b \equiv a$.

THÉORÈME 4. — *Dans un gerbier nomal fermé si $\bar{a}$ est l'élément maximum de la classe de a, il existe $e_1 \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$ tel que $a : e_1 = \bar{a}$.*

En effet, soit α_1 un résiduel de α; on a $a : (a : \alpha_1) = \alpha_1$ (car α_1 est nécessairement élément maximum de sa classe modulo $\mathfrak{A}_a$) d'où

$$a : \alpha_1(a : \alpha_1) = \alpha_1 : \alpha_1 = \alpha : \alpha = a : [a : (\alpha : \alpha)]$$

donc $\alpha_1(a : \alpha_1) \equiv a : (\alpha : \alpha)(\mathfrak{A}_\alpha)$, $\alpha_1(a : \alpha_1) \equiv a(\mathfrak{A}_\alpha)$.

En particulier si l'on prend $\alpha_1 = \bar{a} \equiv a$, $\bar{a}(a : \bar{a}) \equiv a(\mathfrak{A}_\alpha)$, d'où

$$a : a = e_1 \equiv e \quad (\mathfrak{A}_\alpha).$$

On en déduit $a : e_1 = \bar{a}$.

LEMME 1. — *Dans un gerbier nomal fermé si $e^\star \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$, on a $a : e^\star \equiv a(\mathfrak{A}_\alpha)$.*

Tout d'abord si α_1 est un résiduel de α et $e_1 \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$, la relation $b : e_1 = \alpha_1$ entraîne $b \equiv \alpha_1$; car on a $b : e_1\alpha_1 = \alpha_1 : \alpha_1 = \alpha : \alpha$, d'où

$$b : (b : e_1\alpha_1) = b : (\alpha : \alpha), \qquad e_1\alpha_1 \equiv b \quad (\mathfrak{A}_\alpha), \qquad \alpha_1 \equiv b \quad (\mathfrak{A}_\alpha).$$

Soit $\bar{a}$ l'élément maximum de la classe de a; d'après le théorème 4, il existe e_1 tel que $a : e_1 = \bar{a}$, d'où, si $e^\star \equiv e$, donc $\bar{a} : e^\star = a$, $(a : e^\star) : e_1 = \bar{a}$, et, d'après ce qui précède, $a : e^\star \equiv \bar{a} \equiv a(\mathfrak{A}_\alpha)$.

LEMME 2. — *Dans un gerbier nomal fermé, la relation $a : b \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$ entraîne $a \equiv b(\mathfrak{A}_\alpha)$.*

Car si l'on pose $a : b = e_1$, on a $a : (a : b) = a : e_1$.

Propriété. — *Dans un gerbier nomal fermé on peut définir l'équivalence nomale par* $a \equiv b(\mathfrak{A}_\alpha)$ *si et seulement s'il existe* $e_1 \equiv e_2 \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$ *tels que* $a : e_1 = b : e_2$.

Se déduit aisément du théorème 4 et du lemme 1.

Théorème 5. — *Pour qu'un gerbier soit nomal fermé il faut et il suffit que l'on ait, pour tout* μ,

$$\mu(a:\mu) \equiv a \quad (\mathfrak{A}_\alpha). \tag{3}$$

Conséquence du lemme 2, car on a $a:\mu(a:\mu) \equiv e(\mathfrak{A}_\alpha)$.

Inversement, si la relation (3) est vérifiée, en prenant $a = \alpha:\alpha$ on obtient la condition de nomalité, d'une part, et, d'autre part, $\mu = \alpha:\alpha$ donne la condition (2).

Théorème 6. — *Dans un gerbier nomal fermé, l'équivalence nomale est régulière par rapport aux résiduels.*

Si $a \equiv a^\star(\mathfrak{A}_\alpha)$, on a $b(a:b) \equiv c(a^\star:c)$. En particulier, en prenant $c = b^\star \equiv b$, $b(a:b) \equiv b^\star(a:b^\star)$, d'où $a:b \equiv a^\star:b^\star(\mathfrak{A}_\alpha)$.

Lemme. — *On a* $a^\star:b \equiv a(e:b)(\mathfrak{A}_\alpha)$.

En effet (th. 5), $a[(a:b):a] \equiv a:b$; d'autre part,

$$(a:b):a \equiv (a:a):b \equiv e:b \quad (\text{th. } 6).$$

Théorème 7. — *Si un gerbier réticulé est nomal fermé, l'équivalence nomale est régulière par rapport à l'intersection.*

On a $xy:(x \cup y) = (xy:x) \cap (xy:y)$; or $y \leq xy:x$, $x \leq xy:y$, donc

$$x \cap y \leq xy:(x \cup y).$$

D'autre part, $xy[e:(x \cup y)] = xy[(e:x) \cap (e:y)] \leq xy(e:x) \cap xy(e:y)$; $xy(e:x) \leq y$, $xy(e:y) \leq x$, d'où $xy[e:(x \cup y)] \leq x \cap y$.

On a donc $x \cap y \equiv xy:(x \cup y)$.

De là résulte la régularité par rapport à l'intersection : si $x \equiv x^\star$, $y \equiv y^\star$, on a

$$xy \equiv x^\star y^\star, \qquad x \cup y \equiv x^\star \cup y^\star,$$
$$xy:(x \cup y) \equiv x^\star y^\star : (x^\star \cup y^\star); \qquad \text{donc} \quad x \cap y \equiv x^\star \cap y^\star.$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les ensembles d'accumulation radiaux et angulaires des fonctions analytiques.* Note de M. **Edward F. Collingwood**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soit $f(z)$ une fonction méromorphe dans $|z| < 1$. Nous désignerons par $C_\rho(f, e^{i\theta})$ *l'ensemble d'accumulation radial* de $f(z)$ en $z = e^{i\theta}$, défini comme suit : $a \in C_\rho(f, e^{i\theta})$ s'il existe une suite $\{r_n\}$, de limite 1, telle que $\lim_{r \to \infty} f(r_n e^{i\theta}) = a$. C_ρ est visiblement non vide et consiste soit en un point soit en un continu. Nous pouvons définir de même l'ensemble d'accumulation $C_{\rho(\varphi)}(f, e^{i\theta})$ en $e^{i\theta}$

sur la corde faisant l'angle φ avec le rayon $[-(\pi/2) < \varphi < (\pi/2)]$, et l'ensemble d'accumulation $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ dans un angle Δ de sommet $e^{i\theta}$ situé dans $|z| < 1$. Les complémentaires des ensembles précédents seront notés $\mathcal{C}C_\rho$, etc. Un ensemble d'accumulation C sera dit *total* si $\mathcal{C}C$ est vide; sinon, il sera dit *sous-total*. L'ensemble $I(f)$ des *points de Plessner* [1] de $f(z)$ sur $|z| = 1$ est l'ensemble des $e^{i\theta}$ tels que $C_\Delta(f, e^{i\theta})$ soit total pour tout angle Δ de sommet $e^{i\theta}$ contenu dans $|z| < 1$. Nous appellerons en outre $S(f)$ l'ensemble des points $z = e^{i\theta}$ pour lesquels l'ensemble d'accumulation radial $C_\rho(f, e^{i\theta})$ est total, et de même $S_{\rho(\varphi)}(f)$ l'ensemble des $e^{i\theta}$ pour lesquels l'ensemble d'accumulation « cordal » $C_{\rho(\varphi)}(f, e^{i\theta})$ est total.

2. Nous dirons qu'un arc α de la circonférence $|z| = 1$ est un *arc de Fatou* pour $f(z)$ si c'est un arc accessible de la frontière d'un domaine simplement connexe contenu dans $|z| < 1$ et dans lequel $f(z)$ est bornée, ou $1/[f(z) - a]$ est bornée pour une certaine valeur $a \neq \infty$. Nous utiliserons les deux lemmes suivants :

Lemme 1. — *Supposons que $f(z)$ soit méromorphe dans $|z| < 1$, et qu'il existe un ensemble $\mathfrak{M}(\theta)$ de points $z = e^{i\theta}$ contenu dans $\mathcal{C}S(f)$ et de deuxième catégorie sur un arc α de $|z| = 1$. Il existe alors un arc $\beta \subseteq \alpha$ tel que* (i) : *β est un arc de Fatou pour $f(z)$ et* (ii) : *$\mathfrak{M}(\theta)$ est dense sur β.*

La démonstration se fait en deux étapes. On montre d'abord que les conditions indiquées impliquent l'existence d'un nombre complexe a et d'un sous-ensemble $\mathfrak{M}_0(\theta)$ de $\mathfrak{M}(\theta)$, également de deuxième catégorie sur α, tel que $a \in \mathcal{C}C_\rho(f, e^{i\theta})$ pour tout $e^{i\theta} \in \mathfrak{M}_0(\theta)$. Il en résulte l'existence d'un arc de Fatou $\beta \subseteq \alpha$ sur lequel $\mathfrak{M}_0(\theta)$ est dense.

Le lemme est encore vrai avec $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à la place de $S(f)$.

Lemme 2. — *Si un ensemble $\mathfrak{M}(\theta)$, contenu dans, $\mathcal{C}I(f)$, est de deuxième catégorie sur un arc α, il existe un arc β contenu dans α et tel que* (i) : *β est un arc de Fatou pour $f(z)$ et* (ii) : *$\mathfrak{M}(\theta)$ est dense sur β.*

On montre que les conditions indiquées impliquent l'existence d'une direction φ et d'un sous-ensemble $\mathfrak{M}_\varphi(\theta)$ de $\mathfrak{M}(\theta)$, également de deuxième catégorie sur α, tel que $\mathfrak{M}_\varphi(\theta)\mathcal{C} \subseteq S_{\rho(\varphi)}(f)$. On conclut à l'aide du lemme 1 étendu à $S_{\rho(\varphi)}(f)$.

Les démonstrations détaillées de chacun de ces lemmes paraîtront dans un autre recueil.

3. A partir de ces lemmes, nous allons établir les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$ et $I(f)$ dense sur un arc α de $|z| = 1$, $I(f) \cap \alpha$ est résiduel sur α.*

En effet, si $\mathcal{C}I(f)$ était de deuxième catégorie sur α, il y aurait, d'après le

---

(1) La terminologie et les notations sont celles de E. F. Collingwood (*Acta Mathematica*, 87, 1952, p. 83-146).

lemme 2 (en posant $\mathfrak{M}(\theta) = \complement I(f)$), un arc de Fatou β contenu dans α; et puisque évidemment $\beta \subseteq \complement I(f)$, cela implique que $I(f)$ ne serait pas dense sur α.

THÉORÈME 2. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$, la différence entre les ensembles $S(f)$ et $I(f)$ est un ensemble de première catégorie sur la circonférence $|z| = 1$.*

Tout d'abord, si $\mathfrak{M}(\theta) = \complement S(f) \cap I(f)$ était de deuxième catégorie, il y aurait d'après le lemme 1 un arc de Fatou β sur lequel $\mathfrak{M}(\theta)$ serait dense. Mais, puisque évidemment $\beta \subseteq \complement I(f)$, de sorte que $\mathfrak{M}(\theta) \cap \beta$ est vide, il y a contradiction, donc $\complement S(f) \cap I(f)$ est de première catégorie. De façon tout à fait analogue, il résulte du lemme 2 que $S(f) \cap \complement I(f)$ est aussi de première catégorie. D'où le théorème.

On déduit du lemme 1 que $S(f)$ est résiduel sur tout arc sur lequel il est dense. Compte tenu des théorèmes 1 et 2, on obtient :

THÉORÈME 3. — *Si $f(z)$ est méromorphe dans $|z| < 1$ et si un des ensembles $S(f)$ ou $I(f)$ est dense sur un arc α de la circonférence $|z| = 1$, leur intersection $S(f) \cap I(f)$ est résiduelle sur α.*

Les théorèmes 2 et 3 sont encore vrais avec $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à la place de $S(f)$. Ils nous donnent des conditions suffisantes pour l'existence des ensembles $S(f)$ ou $S_{\rho(\varphi)}(f)$ à partir de la distribution sur $|z| = 1$ de l'ensemble $I(f)$, sur lequel on a le théorème bien connu de Plessner [2].

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Caractérisation topologique de la partie complètement additive et de la partie purement additive d'une fonction additive d'ensemble.* Note de M. **Heinz Bauer**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le défaut d'additivité complète f_p d'une fonction non négative additive (au sens fini) $f/\mathfrak{V}$ est interprété d'une manière géométrique intuitive par compactification des ensembles de $\mathfrak{V}$, transfert de f sur les compacts ainsi obtenus et évaluation de l'apport en points « idéaux ».

1. *Cadre de l'étude.* — $\mathfrak{V}$: algèbre booléenne de sous-ensembles A, B, ... d'un ensemble $E \in \mathfrak{V}$. Nous supposons que E soit séparé par $\mathfrak{V}$ et nous envisageons E comme l'espace de Hausdorff dont $\mathfrak{V}$ est une base d'ouverts (donc aussi de fermés). f : fonction numérique finie, non négative, définie sur $\mathfrak{V}$ et additive (au sens fini). Selon un théorème de décomposition de K. Yosida et E. Hewitt [1], f admet une décomposition et une seule $f = f_c + f_p$ en fonctions finies, non négatives et additives telles que f_c soit complètement additive et

---

(2) A. PLESSNER, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 158, 1927, p. 219-227.

(1) *Trans. Amer. Math. Soc.*, **72**, 1952, p. 52. Pour une généralisation de ce théorème *cf.* H. BAUER, *S. Ber. math. naturw. Kl. Bayer Akad. Wiss.*, Munich, **9**, 1953, p. 89-117.

f_p purement additive au sens fini sur $\mathfrak{V}$, entendant par là que toute fonction $t/\mathfrak{V}$ complètement additive vérifiant $O \leq t(A) \leq f_p(A)$, pour tout $A \in \mathfrak{V}$, est identiquement nulle. $\mathfrak{V}$ et f sont regardés comme fixés. S : espace de Fréchet (ou accessible). $X^\star$: adhérence de $X \subseteq S$ dans S. Nous supposons que E est un sous-espace de S, dense dans S et que, pour tout $A \in \mathfrak{V}$ et $B \in \mathfrak{V}$, la disjonction de A et B implique celle de $A^\star$ et $B^\star$.

Proposition 1. — *La famille $\mathfrak{V}^\star$ des adhérences $A^\star$ des ensembles de $\mathfrak{V}$ est une algèbre booléenne d'unité* S. *L'application $A \to A^\star$ de $\mathfrak{V}$ sur $\mathfrak{V}^\star$ est une isomorphie booléenne.*

2. *Les espaces* εE. S est dit « espace εE » s'il satisfait à l'une ou l'autre des propriétés équivalentes suivantes : (1) Toute base de filtre d'ensembles de $\mathfrak{V}$ possède au moins un point adhérent dans S. (2) Toute famille $\subseteq \mathfrak{V}^\star$ recouvrant S admet une sous-famille finie recouvrant S.

Théorème I. — *A une homéomorphie près laissant les points de* E *invariants, il existe un seul espace* εE *que nous notons* δE *dont* $\mathfrak{V}^\star$ *est une base d'ouverts (donc aussi de fermés), identique à l'espace compact de M. H. Stone* (²).

Théorème II. — *Soit* E′ *un espace de Fréchet dont* E *est un sous-espace dense. Pour que* E′ *soit un espace* εE, *il faut et il suffit qu'il existe une application continue de* E′ *sur* δE *laissant* E *ponctuellement invariant.*

Autres exemples d'espaces εE. — (*a*). L'espace ψE de H. Wallman (³). (*b*) L'espace βE de Čech-Tychonoff (⁴). (*c*) Les espaces τE, τ'E, σE, σ'E de E. Katětov (⁵). (*d*) L'espace αE de P. S. Alexandroff (⁶), (⁷).

Remarque. — En général il n'existe aucune homéomorphie de l'un quelconque des espaces cités de (*a*) à (*d*) sur δE qui laisse les points de E invariants. Pour qu'une telle homéomorphie de ψE sur δE existe, une condition nécessaire et suffisante est la suivante : Quels que soient les ensembles $P_1, P_2, \ldots, P_n \subseteq E$ fermés dans E, à intersection vide, il existe des ensembles $A_\nu \in \mathfrak{V}$, $(\nu = 1, 2, \ldots, n)$, tels que $P_\nu \subseteq A_\nu$, $(\nu = 1, 2, \ldots, n$, et que l'intersection des A_ν soit vide.

3. *Interprétation de f_c et de f_p.* Dans ce qui suit S est un espace εE fixé. Nous posons $f^\star(A^\star) = f(A)$ pour tout $A \in \mathfrak{V}$.

(²) δE est homéomorphe à l'espace image de l'unité dans la représentation de Stone. *Cf.* C. Pauc, *Arch. der Math.*, 1, 1948, p. 33 et la bibliographie citée dans cet article.

(³) *Ann. Math.*, 39, 1938, p. 112-126.

(⁴) *Ann. Math.*, 38, 1937, p. 823-844.

(⁵) *Časopis. Mat. Fys.*, 72, 1947, p. 17-31.

(⁶) *Rec. math.*, Moscou, 5, 1939, p. 403-423.

(⁷) Selon un résultat de M. G. Nöbeling et de l'auteur dans un article, qui paraîtra dans *Math. Ann.* sous le titre *Uber die Erweiterungen topologischer Räume I, II*, on peut prolonger toute application continue de E dans un espace compact K en une application continue de ψE, βE, ..., αE dans K. Pour que δE possède cette propriété, il faut et il suffit que δE soit identique à βE.

PROPOSITION 2. — *$f^\star$ est complètement additive sur $\mathfrak{V}^\star$.*

Nous pouvons donc d'une manière et d'une seule prolonger $f^\star$ en une mesure sur la plus petite σ-algèbre booléenne $\mathfrak{B}=\mathfrak{B}(\mathfrak{V}^\star)$ incluant $\mathfrak{V}^\star$. $f^\star$ désignera encore cette mesure sur $\mathfrak{B}$, $f^\star_e$ et $f^\star_i$ désigneront la mesure extérieure et la mesure intérieure correspondantes.

THÉORÈME III. — *Quel que soit* $A\in\mathfrak{V}$

(3.1) $$f_c(A)=f^\star_e(A),$$

(3.2) $$f_p(A)=f^\star_i(A^\star-A).$$

COROLLAIRE I ([8]). — *Pour que f soit complètement additive sur $\mathfrak{V}$, chacune des conditions suivantes est nécessaire et suffisante :*

(3.3 *a*) $$f(E)=f^\star_e(E),$$

(3.3 *b*) $$f^\star_i(S-E)=0$$

(*la mesure intérieure de l'ensemble des points « idéaux » de* S *est nulle*).

COROLLAIRE II. — *Pour que f soit purement additive au sens fini sur $\mathfrak{V}$, chacune des conditions suivantes est nécessaire et suffisante :*

(3.4 *a*) $$f^\star_e(E)=0$$

(*la mesure extérieure de l'ensemble des points « propres » de* S *est nulle*),

(3.4 *b*) $$f(E)=f^\star_i(S-E).$$

Remarque. — De (3.1) résulte la formule suivante de M. A. Woodbury ([9]) définissant f_c :

(3.5) $$f_c(A)=\inf[\Sigma f(A_\nu);\ A\subseteq\cup A_\nu,\ A_\nu\in\mathfrak{V},\ \nu=1,2,\ldots],\ A\in\mathfrak{V}.$$

ÉLASTICITÉ. — *Théorie atomique de l'élasticité cristalline excluant les forces centrales.* Note de M. **JEAN LAVAL**, présentée par M. Charles Mauguin.

La première théorie de l'élasticité cristalline, due au grand géomètre Cauchy, porte sur un réseau de particules identiques, liées par des forces centrales. Voigt est revenu sur le même sujet. Mais Voigt ne se réfère plus à la structure réticulaire. Il suppose le milieu cristallin homogène à toute échelle, les déformations s'y reproduisant dans tout élément si petit soit-il, et, simplement, au moyen des tenseurs, il applique aux cristaux la théorie classique de l'élasticité. Pourtant il retrouve exactement les 21 constantes élastiques de Cauchy. Max Born a réédifié ensuite l'élasticité cristalline sur la structure atomique. Mais, se conformant à l'hypothèse de Cauchy, il envisage les atomes unis par

---

([8]) Ce résultat figure dans l'article de M. C. Pauc cité sous ([2]) et fut le point de départ du développement de cette étude.

([9]) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 56, 1950, p. 171.

des forces centrales, et retombe en tous points sur les conclusions de Voigt. L'élasticité classique, bien qu'elle exige une homogénéité absolue, inexistante dans le milieu cristallin, donne les mêmes résultats qu'une théorie fondée sur la structure réticulaire si cette théorie fait intervenir entre les atomes des forces de rappel centrales. Mais seule cette condition assure l'accord : si les forces de rappel n'obéissent pas strictement aux lois des forces centrales, l'élasticité classique tombe en défaut.

J'ai repris la théorie atomique de l'élasticité cristalline en excluant les forces centrales (1). Dans une première étude j'ai considéré seulement les déformations cinétiques produites par les ondes élastiques, et les résultats trouvés sur ce point (2) ont été vérifiés par M. Le Corre (3). J'ai calculé depuis les tensions développées sur les plans réticulaires par une déformation linéaire, c'est-à-dire par une déformation statique qui laisse le milieu triplement périodique. Je retrouve, à l'approximation de Hooke, les coefficients d'élasticité $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ tirés des déformations cinétiques, covariants en α et β, contrevariants en γ et δ, seulement symétriques en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, prenant donc 45 valeurs (au lieu de 21) pour un cristal triclinique, et 4 (au lieu de 3) pour un cristal cubique holoédrique.

Voigt suppose pure, donc symétrique, toute déformation linéaire, et les coefficients d'élasticité qu'il obtient ont une symétrie élevée. Mais cette haute symétrie est compatible exclusivement avec les forces centrales. Les coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ de symétrie moindre, impliquent au contraire, des déformations rotationnelles. Soient $(t_{\beta\delta})$ le tenseur des déformations et $(T_{\alpha\gamma})$ celui des tensions. Posons :

$$\tau_{\beta\delta}=\tau_{\delta\beta}=\frac{t_{\beta\delta}+t_{\delta\beta}}{2}; \qquad \omega_{\beta\delta}=\frac{t_{\beta\delta}-t_{\delta\beta}}{2}.$$

L'équilibre exige les trois égalités : $T_{\alpha\gamma}=T_{\gamma\alpha}(\alpha\neq\gamma)$, c'est-à-dire

$$\sum_{\beta\delta}(\mathfrak{N}_{\gamma\alpha,\beta\delta}-\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta})\,\overline{\omega}_{\beta\delta}=\sum_{\beta\delta}(\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}-\mathfrak{N}_{\gamma\alpha,\beta\delta})\,\tau_{\beta\delta},$$

d'où l'on déduit les trois rotations $|\overline{\omega}_{\beta\delta}|$ qui représentent l'écart entre la déformation véritable et la déformation pure. La déformation reste pure seulement quand les composantes du tenseur $(\tau_{\beta\delta})$ satisfont aux trois relations linéaires.

$$\sum_{\beta\delta}(\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}-\mathfrak{N}_{\gamma\alpha,\beta\delta})\,\tau_{\beta\delta}=0.$$

Ces trois relations déterminent trois déformations $\tau_{\beta\delta}$ en fonction des trois

(1) *L'état solide* (*IXe Congrès de Physique Solvay*), Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273.

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1947 (la relation donnée dans cette Note, entre les coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ et les coefficients de Voigt $\Lambda_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, est valable seulement pour les déformations pures).

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1903.

autres, donc trois tensions $T_{\alpha\gamma}$ en fonction des trois restantes. Ainsi, les tensions qui produisent les déformations pures d'un cristal triclinique sont liées par trois relations linéaires. Quand la symétrie du milieu cristallin s'élève, le nombre de ces relations diminue et tombe à zéro pour les cristaux cubiques holoédriques dont les déformations sont donc toutes irrotationnelles.

Dans une Note précédente [2], j'ai donné les équations des ondes élastiques. Ces équations renferment les produits de deux cosinus directeurs, q_γ et q_δ, qui peuvent être intervertis, et, si l'on pose

$$\mathcal{D}_{\alpha\gamma.\beta\delta} = \frac{\mathcal{N}_{\alpha\gamma.\beta\delta} + \mathcal{N}_{\alpha\delta.\beta\gamma}}{2},$$

elles s'expriment encore :

$$W^2 a_\alpha = \frac{1}{\rho} \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma\delta} \mathcal{D}_{\alpha\gamma.\beta\delta}\, q_\gamma q_\delta \right) a_\beta.$$

Les coefficients $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ sont nécessaires pour définir toutes les déformations linéaires. Les coefficients $\mathcal{D}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, qui prennent des valeurs distinctes moins nombreuses (36 seulement si le cristal est triclinique), suffisent pour déterminer la vitesse des ondes élastiques et les directions des oscillations transportées; inversement, cette vitesse et ces directions supposées connues, on peut en déduire tous les coefficients $\mathcal{D}_{\alpha\gamma.\beta\delta}$, mais non tous les coefficients primitifs $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$. De la sorte, l'élasticité du milieu cristallin est régie par deux séries distinctes de constantes élastiques : les coefficients $\mathcal{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ propres aux déformations statiques, les coefficients $\mathcal{D}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ aux ondes élastiques. Cette différenciation se produit pour tous les cristaux si élevée que soit leur symétrie. Elle est encore contraire à l'élasticité classique qui rapporte les déformations statiques et les oscillations du milieu cristallin à la même série de coefficients. Elle entraîne donc une modification des relations admises jusqu'ici entre l'élasticité statique et la dynamique des ondes élastiques, et rend compte, au moins en partie, des écarts, parfois considérables, que l'on trouve entre les valeurs d'un même coefficient de Voigt, les unes déduites des déformations statiques, les autres déterminées par la vitesse des ondes élastiques.

ASTRONOMIE SOLAIRE. — *Relation entre l'apparition de la raie jaune coronale et l'activité géomagnétique*. Note (*) de MM. **Jean-François Denisse** et **Paul Simon**, présentée par M. André Danjon.

On montre que les observations de la raie jaune coronale permettent d'identifier des centres d'activité solaires dont le passage au méridien central du Soleil s'accompagne d'une recrudescence de l'activité géomagnétique.

(*) Séance du 26 avril 1954.

M. W. O. Roberts (¹) a observé une liaison entre le maximum d'intensité dans la raie jaune de la couronne et des centres particulièrement actifs. Nous avons identifié de tels centres que nous nommerons centres Y de la façon suivante : étant donné un maximum d'intensité de la raie jaune observé sur l'un des bords du Soleil à la latitude L, nous appellerons centre Y (s'il en existe un) un centre dont la longitude héliographique correspond à un jour près à la longitude du maximum observé et dont la latitude est égale à $L \pm 5^o$.

Nous avons pour cela utilisé les observations de Climax et de Sacramento Peak telles qu'elles sont données dans l'article de Roberts signalé plus haut pour la période 1946-1950 et dans les publications du National Bureau of Standards de Washington à partir de 1951. Nous pouvons considérer, étant données les caractéristiques des coronographes américains et la méthode de mesure utilisée, que les observations ainsi obtenues correspondent à une intensité assez forte de la raie jaune. Ces 33 observations nous ont permis d'identifier 26 centres Y, 5 observations ne nous permettant pas d'identifier des centres correspondant exactement aux normes que nous nous sommes fixées. Il n'est pas étonnant que nous ayons moins de centres que de jours, surtout si nous remarquons qu'un même centre peut être observé successivement sur les deux bords et qu'un centre observé sur le bord Est peut disparaître avant de parvenir au méridien central et inversement. Ces centres sont répartis à peu près uniformément dans les années 1946 à 1952, 1947 excepté où aucune observation n'est signalée.

M. Trellis, de l'observatoire de Meudon, a bien voulu mettre à notre disposition les feuilles d'observation du Pic du Midi, dont il fut souvent l'expérimentateur. Parmi les observations de la raie jaune nous n'avons retenu que les 27 observations pour lesquelles l'intensité mesurée de la raie est supérieure à la moitié de la brillance du ciel. Ceci nous a permis d'identifier 14 centres. Le coronographe du Pic est, parmi les appareils existant, celui qui a la plus grande sensibilité et ses résultats sont difficilement comparables aux précédents. Étant données les intensités en définitive assez faibles que nous avons été amenés parfois à retenir, nous ne devons pas nous étonner de voir 14 observations ne nous donnant aucun centre visible. La qualité des observations du Pic nous a permis de plus de retenir comme particulièrement significatives 55 observations où malgré des conditions très favorables (ciel inférieur à 15 mil.) on n'avait pas trouvé la raie jaune. Elles nous ont permis d'identifier, de la même façon que pour les centres Y à la condition de latitude exceptée, 23 centres d'activité que nous appellerons centres N.

En étudiant la répartition des centres dans la classification de Brünner (²) nous remarquons que les 40 centres Y comprennent 1 centre (B), 2 (C), 3 (D),

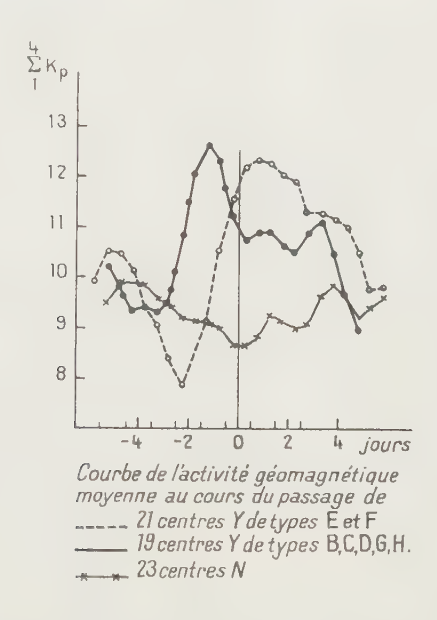
---

(¹) *Ast. J.*, 115, 1952, p. 488.

(²) *Publication der Eidgenossichen Sternwarte Zurich*, 7, 1939.

9 (E), 12 (F), 9 (G), et 4 (H). Conformément aux informations de Roberts, presque tous ces centres correspondent à des centres actifs présentant de nombreuses éruptions.

Nous avons étudié la relation qui existe entre les centres Y et l'activité géomagnétique. Pour cela, nous avons appliqué la méthode des époques superposées aux caractères magnétiques planétaires de J. Bartels ([3]) groupés par demi-journées en prenant comme jour zéro le jour de passage du centre Y au méridien solaire central. Pour masquer les variations diurnes de l'activité géomagnétique nous avons pris les moyennes glissantes sur les 36 h entourant la demi-journée considérée.



Courbe de l'activité géomagnétique moyenne au cours du passage de
----- *21 centres Y de types* E et F
—— *19 centres Y de types* B, C, D, G, H.
-×-×- *23 centres N*

On peut remarquer sur la figure 1 que le passage au méridien central d'un centre Y s'accompagne d'une augmentation de l'activité géomagnétique, augmentation qui se prolonge pendant 5 à 6 jours. Nous avons séparé sur la figure l'effet des 21 centres les plus importants de types E et F des 19 autres centres. Les courbes obtenues présentent la même allure générale, ce qui augmente la valeur statistique qu'on peut attribuer à ces résultats. Le minimum qui se produit 2 ou 3 jours avant le passage au méridien, bien que d'amplitude assez faible, semble statistiquement significatif en raison de la régularité avec lequel il apparaît.

L'étude des centres N confirme ces observations. Comme les centres Y ils sont répartis de façon à peu près uniforme dans la classification de Brunner puisqu'on a 1 centre (B), 5(D), 4(E), 2(F), 7(G), 4(H). Cependant leur passage

([3]) *Terr. Magn.*, **45**, 1940, p. 335.

au méridien central s'accompagnerait plutôt d'une légère diminution de l'activité géomagnétique.

Ce contrôle de l'activité géomagnétique par les centres Y correspond assez bien avec celui décrit par l'un de nous pour les centres radioélectriquement actifs ([4]). Cette similitude paraît assez normale si l'on remarque que, sur 40 centres Y, 20 sont radioélectriquement actifs, 13 sans atteindre les normes assez strictes fixées dans l'article cité correspondent cependant à une augmentation de l'agitation ou du flux moyen de l'émission radio, 4 ne sont pas actifs, 3 n'ont pu être identifiés (antérieurs aux observations radio régulières).

Par contre les 23 centres N, dont l'action s'apparenterait plutôt à celle des centres non actifs au point de vue radioélectrique, comportent 12 centres non actifs et 7 centres ayant seulement une tendance à l'activité.

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination d'un modèle solaire à partir de l'étude des raies d'absorption du vanadium.* Note de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

Les raies faibles du vanadium permettent de trouver un modèle solaire imprécis à la surface mais voisin du modèle déduit de l'assombrissement au bord du fond continu.

Par l'étude des raies du vanadium neutre, nous avons appliqué la méthode exposée dans une précédente Note, à la détermination d'un modèle solaire.

Avec les notations de Claas, l'expression de la largeur d'une raie faible, ou d'une raie moyenne si le phénomène de saturation n'avait pas lieu ([1]) est

$$W'(x) = N_a g f_r \lambda^2 \int_0^\infty g(\tau) \frac{1,49}{v} \frac{P_e}{k} \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{(5040)^{\frac{5}{2}}} 10^{E_r - x\theta} d\tau.$$

Le passage de W à W′ introduisant une dispersion supplémentaire des points de la courbe $W'(x)$, les raies faibles du vanadium conviendront mieux à notre étude.

P_e/k, inverse du coefficient d'absorption continue par unité de pression ne peut pas être considéré comme constant et est donné par la relation de Chandrasekhar et Breen

$$\frac{P_e}{k} = 8,5.10^2.10^{-1,58\theta}.$$

Ainsi pour les raies de l'atome neutre, P_e se trouve éliminé et reste à déterminer la relation $T(\tau)$.

La courbe $\text{Log}(W'(x)/gf_r\lambda^2)$ est très sensiblement une droite, dont la

([4]) J.-F. Denisse, *Ann. géophys.*, 8, 1952, p. 55.

([1]) Pecker et van Regemorter, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1850.

pente nous donne immédiatement la température d'excitation du vanadium : 5500 ± 200°, température déja donnée par Wright, par la méthode de la courbe de croissance. Le même calcul effectué pour le titane dans la même région spectrale 4000-5000° donne une température d'excitation de 5000°. Une telle différence entre le titane et le vanadium pour des intervalles correspondants du potentiel d'excitation, tient au fait que les raies plus fortes du titane ne se constituent pas entièrement dans les mêmes régions de l'atmosphère que les raies du vanadium. Par conséquent, le vanadium, dont la température d'excitation est élevée, nous donnera de mauvais renseignements sur les régions superficielles.

En posant $x = \theta/\theta_0$, et avec c constante, on a

$$\frac{W'(x)}{gf\lambda^2} = c\,A_{el}\,\theta_0^{\frac{t}{2}} \int_0^1 g(\tau)\,\frac{d\tau}{dB}\,x^{\frac{5}{2}}\,10^{(2,40-x)\theta_0 x}\,dx.$$

Compte tenu de ce que le résultat ne dépend que fort peu de la forme donnée à la fonction empirique qui permet l'intégration, ainsi que de la forme donnée à la fonction source, en comparaison de l'influence d'une variation de l'abondance sur ce résultat, nous prenons pour intégrer une formule du type exponentielle et une fonction source du type $B = a + b\tau_{4500°}$.

Dans une première approximation, nous supposons l'abondance relative A_{el} connue et donnée par Claas ([2]).

Nous avons trouvé ainsi une température de surface de 5000° et un gradient $b = 22\,10^{-6}$, donc un modèle sensiblement identique à celui déduit du fond continu par l'assombrissement au bord. T_0 est donné à 200° près et l'erreur sur b est de l'ordre de 30 %.

Ces résultats sont sensibles au choix de l'abondance, que l'on ne peut en toute exactitude considérer comme donnée. Une étude du rôle de l'abondance est susceptible de modifier les résultats ainsi que leur précision.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification de quelques étoiles* B *dans Monoceros.*

Note de Mme **Anne-Marie Rozis**, présentée par M. André Danjon.

Six étoiles B ont été classées par les méthodes utilisant les propriétés de la discontinuité de Balmer (Chalonge-Divan).

Nous avons étudié, par les procédés de spectrophotométrie photographique, un groupe d'étoiles B situées dans la région de Monoceros.

Le but final de l'étude que nous avons entreprise est la recherche de parentés entre ces étoiles, en particulier en vue de les grouper en différents amas.

([2]) *Rech. Astro. Obs. Utrecht*, 12, 1951.

Nous donnons ici les premiers résultats qui concernent un groupe de ces étoiles.

Les spectres ont été pris à l'Observatoire de Haute-Provence avec le petit spectrographe de l'Institut d'Astrophysique.

Pour chacune de ces étoiles nous avons mesuré le gradient visible φ_{rb}, le gradient ultraviolet φ_{uv} la discontinuité de Balmer D et la longueur d'onde λ_1 qui caractérise la classe de luminosité [1].

Les résultats sont contenus dans le Tableau suivant :

★	φ_{rb}.	φ_{uv}.	D.	λ_1	Type spectral.
HD 49 567........	0,870	0,835	0,195	3733	B 3 I_b
HD 48 977........	0,857	0,715	0,189	3758	B 3 V
HD 47 756........	0,943	1,185	0,294	3752	B 5 V
HD 46 769........	1,150	1,120	0,269	3727	B 8 I_b
HD 47 964........	1,016	1,092	0,344	3741	B 8 III
HD 46 885........	1,031	1,157	0,387	3745	B 8 V

Nous avons abordé ensuite l'étude du rougissement afin d'évaluer la correction de magnitude nécessitée par la présence de matière interstellaire.

Par comparaison des gradients mesurés avec les gradients des étoiles non rougies de même type spectral φ_{0rb}, nous avons déterminé le rougissement :

$$E_1 = \frac{\varphi_{rb} - \varphi_{0rb}}{3,91} \quad (^2).$$

Nous savons qu'une étoile dont le rougissement est E_1 voit sa magnitude augmentée, du fait de la matière interstellaire, d'une quantité que l'on peut évaluer approximativement par la formule

$$\Delta m_{\text{vis}} = 6,0\,E_1 \ (^3).$$

Nous avons donc estimé la magnitude corrigée, c'est-à-dire celle qu'on mesurerait en l'absence de matière interstellaire.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

★.	φ_{rb}.	φ_{0rb}.	E_1.	Δm_{vis}.	m mesurée.	m corrigée.
HD 49 567........	0,870	0,800	0,018 (0,000)	0,108	6,06	5,95
HD 48 977........	0,857	0,730	0,032 (0,020)	0,192	5,84	5,65
HD 47 756........	0,943	0,87	0,018	0,100	6,37	6,27
HD 46 769........	1,150	0,95	0,051 (0,07)	0,300	5,69	5,39
HD 47 964........	1,016	0,95	0,015	0,090	5,64	5,55
HD 46 885........	1,031	0,95	0,020	0,120	6,46	6,34

(1) D. Chalonge et L. Divan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201.

(2) L. Divan, *Thèse de Doctorat* (sous presse).

(3) L. Divan, J. Berger et A.-M. Fringant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2379.

Les déterminations de E_1 sont en bon accord avec celles de J. Stebbins et A. E. Whitford ([4]) données entre parenthèses dans la colonne 4 du tableau II.

Il est visible que les étoiles considérées n'appartiennent pas toutes à un même amas.

ASTROPHYSIQUE. — *Intensités relatives des raies et températures électroniques de 24 nébuleuses planétaires.* Note de M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

Une étude des températures électroniques déduites du rapport des intensités des raies de [O III] appliquée à 24 nébuleuses planétaires met hors de doute l'échelonnement des températures entre 7 000° et 20 000°. L'ordre de classement reste cependant en bon accord avec celui établi par Menzel, Aller et Hebb avec des températures plus basses ([1]).

Le tableau ci-après présente les résultats de mesures de spectrophotométrie photographique appliquées aux spectres de 24 nébuleuses planétaires. Ces spectres ont été pris lors de six séjours à l'Observatoire de Haute-Provence (télescope de 120 cm ; spectrographe à un prisme ouvert à *f* : 3,5 ; plaques Eastman Kodak 103*a* O et 103*a* G). Ces spectres ont été étalonnés à l'aide du spectrographe à pénombre et de spectres d'étoiles de comparaison de températures de couleur connues. Pour pouvoir mesurer la gamme étendue de toutes les intensités des raies, il a fallu prendre au moins deux spectres de la nébuleuse par cliché, soit en diaphragmant chaque fois le prisme différemment, soit en utilisant des temps de pose différents.

Pour chaque nébuleuse, le tableau indique les rapports des intensités suivants :

N_1/N_2 = [O III] 5 007/[O III] 4 959, à comparer à sa valeur théorique : 2,83.

H_β/H_γ, à comparer à sa valeur théorique : 2.

He I 4 471/H_β ou He II 4 686/H_β, d'où l'on déduit facilement le rapport des intensités He II/He I qui peut servir à caractériser le degré d'excitation de la nébuleuse.

N_2/N_3 = [O III] 4 959/[O III] 4 363.

$(N_1 + N_2)/N_3 = 3,83 \times (N_2/N_3) = R$.

H_γ/N_3 ; ce dernier rapport permet de rapporter les intensités des différentes raies à H_β par exemple.

Enfin la température électronique indiquée, T_ε est obtenue par la formule :

$$R = 0,87 + 5,9\, e^{\frac{33\,000}{T_\varepsilon}} \quad ([2])$$

([4]) *Ap. J.*, 91, 1940, p. 20.

([1]) Menzel, Aller et Hebb, *Astrophys. J.*, 93, 1941, p. 234.

([2]) Barbier, *Ann. Astrophys.*, 11, 1948, p. 193.

N. G. C.	*n*.	$\frac{N_1}{N_2}$.	$\frac{H_\beta}{H_\gamma}$.	$\frac{He\,I}{H_\beta}$.	$\frac{He\,II}{H_\beta}$.	$\frac{N_2}{N_3}$.	R.	$\frac{H_\gamma}{N_3}$	T_ε.
7 662...	7	2,71	2,11	–	0,76	7,32	28	2,49	20 400
2 022...	1	2,84	1,72	0,23	–	8,24	32	3,30	18 500
J. 320...	1	2,51	2,13	–	–	8,49	33	1,91	18 200
I. 351...	2	2,36	1,48	–	0,71	8,62	33	2,17	18 200
2 392...	3	2,70	1,41	0,02	0,96	8,89	34	1,67	18 000
6 741...	1	2,10	1,73	–	0,57	9,66	37	1,56	17 100
7 027...	4	2,16	2,14	0,12	0,66	10,40	40	1,33	16 500
II. 5 217...	2	2,14	1,45	0,17	–	10,40	40	2,29	16 500
7 009...	3	2,71	2,00	0,09	0,23	15,84	61	4,67	13 600
6 803...	1	–	–	–	–	15,94	61	3,46	13 600
II. 3 568...	1	2,67	2,26	0,14	–	16,34	63	2,56	13 400
2 440...	1	–	2,06	0,11	0,74	19,22	74	1,91	12 500
6 572...	4	–	2,19	0,16	0,06	20,54	79	3,08	12 200
1 535...	2	2,81	1,36	–	0,34	22,07	84	3,26	12 000
II. 2 165...	2	–	1,97	–	0,49	22,50	87	2,25	11 900
3 242...	2	–	2,02	0,06	0,59	22,50	87	3,28	11 900
6 818...	1	–	1,98	–	0,89	23,91	92	2,05	11 600
6 210...	1	–	1,68	0,12	–	24,56	94	5	11 500
6 826...	1	2,46	1,59	0,12	0,02	31,66	121	13,36	10 600
I. 418...	1	2,43	2,00	0,08	0,01	33,44	128	32,45	10 400
J. 900...	1	2,84	3,05	–	0,39	37,64	144	4,15	10 000
II. 2 149...	3	2,85	2,03	0,07	–	51,34	197	13,32	9 200
II. 4 593...	1	–	2,39	0,07	–	53,02	203	14,78	9 100
6 543...	3	2,76	2,17	0,10	0,05	122,51	469	22,53	7 400

Pour chaque nébuleuse, on dispose en général de plusieurs déterminations dont le nombre est indiqué dans la colonne désignée par *n*. Ces déterminations présentent peu de dispersion entre elles et les résultats indiqués sont leurs valeurs moyennes.

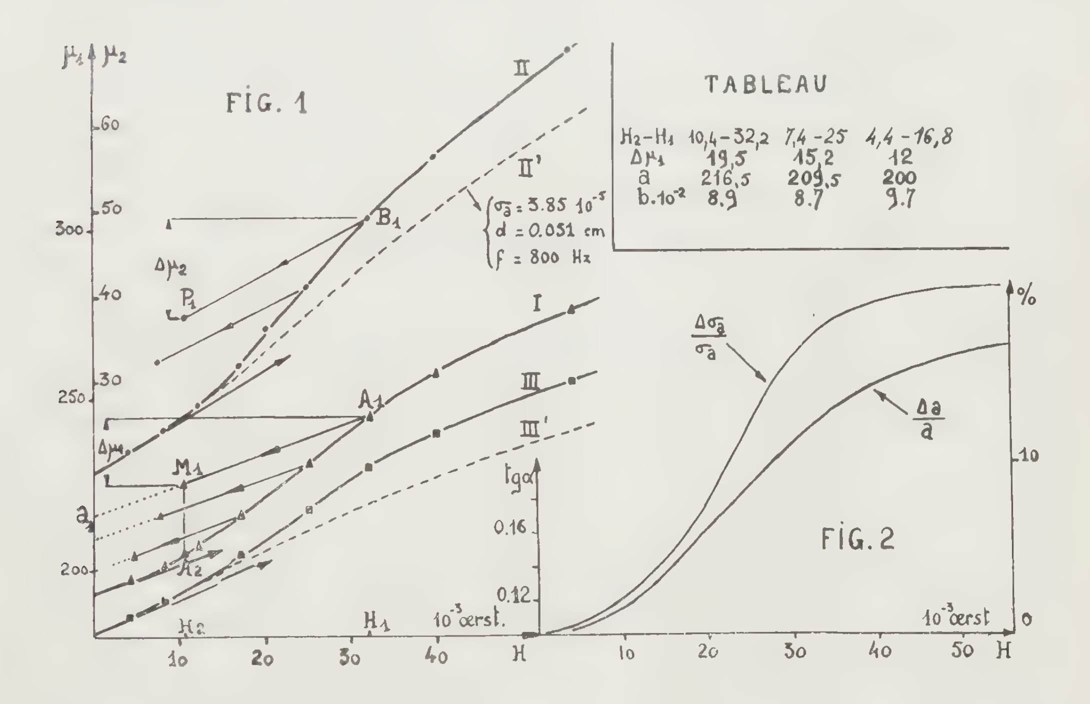
MAGNÉTISME. — *Traînage de diffusion dans les champs alternatifs faibles. Validité de la loi de Rayleigh.* Note de M. **André Marais**, présentée par M. Eugène Darmois.

Après désaimantation ou perturbation incohérente de l'état magnétique d'un anneau de fer-silicium, les composantes de la perméabilité complexe $\overline{B_m}/H = \mu_1 - j\mu_2$ ($\overline{B_m}$ induction moyenne; H champ alternatif) diminuent avec le temps d'une façon exponentielle, le champ, faible et d'amplitude constante servant à déceler cette désaccommodation. Après stabilisation, la variation de H fait apparaître une variable supplémentaire : le temps qui s'écoule entre le changement de valeur du champ et la mesure ([1]). La courbe I

([1]) I. Epelboin, A. Marais et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 222.

(*fig.* 1) est l'expression des mesures effectuées après une nouvelle stabilisation dans le champ alternatif. Sa forme rappelle les résultats de K. Sixtus ([2]) : la loi de Rayleigh est apparemment en défaut.

Nous avons cherché à séparer cet effet du traînage par des mesures rapides. Partant d'un état stabilisé A_1 sous l'effet d'un champ H_1 (*fig.* 1), amenons soudainement à l'instant t_1 le champ à la valeur $H_2 < H_1$ (état M_1). Il est facile, par approximations successives, d'équilibrer un pont de Maxwell avec bobine démontable pour la valeur H_2 et le même instant t_1. Si l'appareil de zéro est par exemple un téléphone, le son s'annule à l'instant t_1 et croit avec t pour $t > t_1$, le champ conservant la valeur H_2. Les composantes R et $L\omega$ de l'impédance de la bobine correspondant à cet équilibre instantané permettent alors de déterminer la perméabilité complexe de l'échantillon en l'état M_1 venant de l'état stabilisé A_1.



TABLEAU

H2-H1	10,4-32,2	7,4-25	4,4-16,8
Δμ1	19,5	15,2	12
a	216,5	209,5	200
b.10-2	8.9	8.7	9.7

Les résultats montrent que cette variation $H_2 - H_1 = \Delta H_1$ provoque une diminution instantanée $\Delta\mu_1$ de la perméabilité conservative proportionnelle à H_1 suivie d'une autre $M_1 A_2$ dépendant du temps comme celle vue plus haut. En l'état A_1 on peut donc poser : $\mu_a \simeq \mu_1 = a + bH_1$ (cycle de Rayleigh), à condition de prendre pour a l'ordonnée de a_1 (extrapolation de $A_1 M_1$ sur l'axe des μ_1) et $b = \Delta\mu_1/\Delta H_1$. Le tableau indique les valeurs de a et de b en fonction de H_1. On peut admettre qu'aux erreurs d'expériences près, le coefficient des

([2]) *Z. Phys.*, 121, 1943, p. 100.

pertes par hystérésis b reste sensiblement constant et égal à la pente de la tangente à l'origine de la courbe I.

Remarquons qu'aux $\Delta\mu_1$ correspondent des variations $\Delta\mu_2$ de la perméabilité consomptive, mais ces dernières dépendant des courants de Foucault transitoires il est difficile d'avoir b par la pente de $B_1 P_1$ par exemple.

L'existence de cycles de Rayleigh nous a permis d'appliquer les formules suivantes qui tiennent compte de l'effet de peau :

$$\mu_2 = \frac{2}{3} x_1^2 a^2 + \frac{4}{3} b \mathrm{H}\left(x_1^2 a + \frac{1}{\pi}\right), + \ldots, \quad \mathrm{tg}\,\alpha = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{2}{3} x_1^2 a + \frac{2}{3} b \mathrm{H}\left[x_1^2 + \frac{2}{\pi(a + b\mathrm{H})}\right], + \ldots$$

avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma a_2 f$ (σ_a représente la conductibilité apparente, d l'épaisseur et f la fréquence), a variable avec H selon les résultats précédents et b égal à 9.10^2. La comparaison des courbes expérimentales II et III et des courbes théoriques II′ et III′ ainsi obtenues, montre que le terme x_1^2 doit croître avec le champ par l'intermédiaire de σ_a. En effet, l'évaluation des variations relatives $\Delta a/a$ et $\Delta(\mathrm{tg}\,\alpha)/\mathrm{tg}\,\alpha$ provoquées par le traînage de diffusion conclut à une croissance relative de σ_a avec le champ magnétique (*fig.* 2) de 0 à environ 20 %. Cette augmentation correspond à un accroissement des pertes « supplémentaires » (³).

En conclusion, après stabilisation dans le champ alternatif, la loi de Rayleigh prend la forme $\mu_a = a(\mathrm{H}) + b\mathrm{H}$. Notons que les mesures ont été effectuées avec des champs magnétiques inférieurs au champ initial de stabilisation. En opérant par valeur croissante de H (par exemple de H_2 stabilisé à H_1 en passant par un état intermédiaire différent de M_1) les mesures se sont avérées plus difficiles à cause de l'apparition de fréquences harmoniques dues vraisemblablement à un cycle intermédiaire déformé, comme celui signalé récemment par R. Feldtkeller (⁴). Les courbes de la figure 2 montrent enfin, que a et σ_a restent constants à partir de $\mathrm{H} = 50$ millioersteds; ce champ semble suffisant pour assurer une distribution égale des atomes étrangers (⁵) sur tous les sites dans la partie des domaines balayée par les parois, l'énergie nécessaire se retrouvant dans une augmentation des pertes supplémentaires.

ÉLECTRONIQUE. — *Amplification d'ondes électromagnétiques due au déplacement d'un faisceau électronique dans un espace à champs électrique et magnétique croisés limité par des parois résistives.* Note (*) de MM. **Oskar Doehler** et **Georges Guilbaud**, présentée par M. Camille Gutton

Il est connu que l'on peut obtenir une amplification d'ondes électromagnétiques lorsqu'un faisceau électronique se déplace dans un espace à

(³) I. Epelboin et A. Marais, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1110.

(⁴) *Kolloid Z.*, 134, 1953, p. 39.

(⁵) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 39.

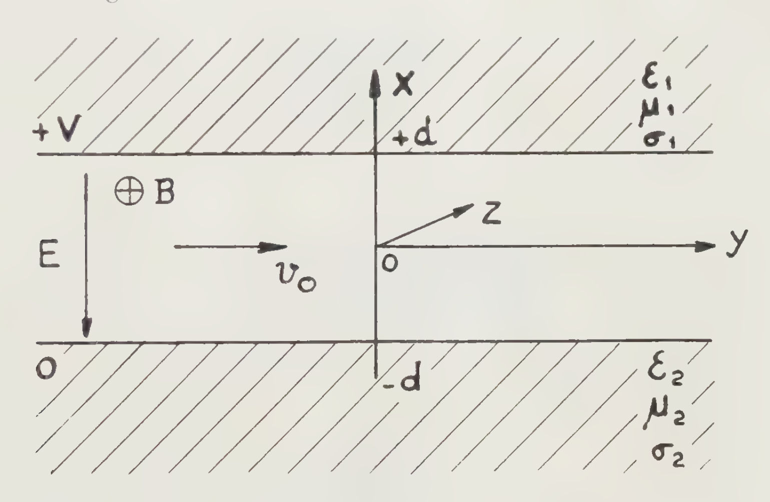
(*) Séance du 26 avril 1954.

potentiel statique constant limité par des parois possédant une constante diélectrique ε, une perméabilité magnétique μ et une conductivité σ ([1]).

Cette Note traite le cas où un faisceau d'électrons se déplace entre deux parois résistives planes et parallèles, perpendiculairement à des champs électrique E et magnétique B croisés.

Sur la figure, B est dirigé suivant la direction z, E suivant l'axe des x avec un sens tel que les électrons se déplacent vers les y positifs avec la vitesse $v_0 = E/B$. Les parois, planes et parallèles, sont en $x = d$ avec les constantes ε_1, μ_1 et σ_1 et $x = -d$ avec les constantes ε_2, μ_2 et σ_2.

Le faisceau remplit complètement l'espace d'interaction. On suppose les trajectoires rectilignes et l'on néglige les effets de la charge d'espace continue. Le faisceau est infiniment étendu dans la direction z et v_0 est constant dans l'espace de décharge.



On se limite aux cas des petits signaux. On suppose $\omega_r \gg |\omega - \Gamma v_0|$ et $\Omega_0 \ll \omega_r [\omega_r = eB/m,\ \Omega_0^2 = (e/m)(\rho_0/\varepsilon_0)]$, Γ est la constante de propagation des ondes. Sa partie imaginaire donne la valeur du gain ou de l'atténuation.

Les trajectoires non perturbées sont $x = \text{const.}\ y = v_0 t$.

Si toutes les quantités varient en $e^{j(\omega t - \Gamma y)}$, on peut écrire les équations de mouvement qui donneront les trajectoires perturbées, en introduisant un champ alternatif dérivant d'un potentiel scalaire qui doit vérifier l'équation de Poisson. On écrit d'autre part l'équation de conservation de l'électricité. On trouve alors un potentiel

$$\varphi = (\varphi_+ e^{\Gamma x} + \varphi_- e^{-\Gamma x})\, e^{j(\omega t - \Gamma y)}$$

qui conduit à une densité de charge d'espace alternative nulle et uniquement à une déformation du faisceau par variation de son épaisseur.

([1]) Ch. K. Birdsall and J. R. Whinnery, *J. A. P.*, mars 1953, p. 314; Ch. K. Birdsall, G. R. Brewer et A. V. Haeff, *P. I. R. E.*, juillet 1953, p. 865.

Les champs entre les parois sont donnés par les équations de Maxwell.

Si l'on raccorde les champs suivant $x = d$ et $x = -d$ en remplaçant le faisceau déformé par un faisceau, supposé équivalent, non déformé mais doté d'une charge superficielle proportionnelle à la charge d'espace continue ρ_0 et à la perturbation δx, on obtient pour Γ une équation du deuxième degré qui donne comme solutions générales une onde amplifiée et une onde atténuée. Si on lève l'hypothèse $|\omega - \Gamma v_0| \ll \omega_r$, on a deux ondes supplémentaires dont les Γ sont réels.

L'expression de la partie imaginaire de Γ devient simple :

1° *Si les parois sont de même nature.* — On a en effet

$$(\omega - \Gamma v_0)^2 = \frac{\Omega_0^4 \operatorname{tgh} 2\Gamma d}{\omega_r^2} \frac{1}{(1 + K^2) \operatorname{tgh} 2\Gamma d + 2K},$$

où

$$K = \frac{k}{\sqrt{1 + \frac{v_0^2}{c^2} k \frac{\mu}{\mu_0}}} \qquad k = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}.$$

On en tire facilement deux valeurs égales et de signe contraire pour la partie imaginaire γ de Γ

$$\gamma = \pm \frac{\Omega_0^2 \sqrt{\operatorname{tgh} 2\Gamma d}}{\omega_r v_0} f\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right),$$

$f(\sigma/\varepsilon)$ est une fonction positive qui s'annule pour $\sigma = 0$ et σ infini avec un maximum pour une certaine valeur de $\operatorname{tg}\psi = \sigma/\omega\varepsilon$.

2° *Si une des parois est parfaitement conductrice.* — On trouve

$$\gamma = (\pm) \frac{\Omega_0^2 \operatorname{tgh}^2 2\Gamma d}{\omega_r v_0} g\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)$$

$g(\sigma/\varepsilon)$ est une fonction positive, qui s'annule pour $\sigma = 0$ et σ infini et passe par un maximum pour une certaine valeur de $\operatorname{tg}\psi$.

Dans ce cas on ne trouve qu'une onde. Le signe + correspond au cas où la paroi en $x = -d$ est conductrice; il y a alors amplification. Le signe — correspond au cas où la paroi en $x = d$ est conductrice; il y a alors atténuation.

SPECTROSCOPIE. — *Étude des raies d'absorption de lames de* Cu_2O *et de* HgI_2 *aux très basses températures.* Note de M. **Serge Nikitine**, Mme **Lucienne Couture**, MM. **Manuel Sieskind** et **Guy Perny**, présentée par M. Jean Cabannes.

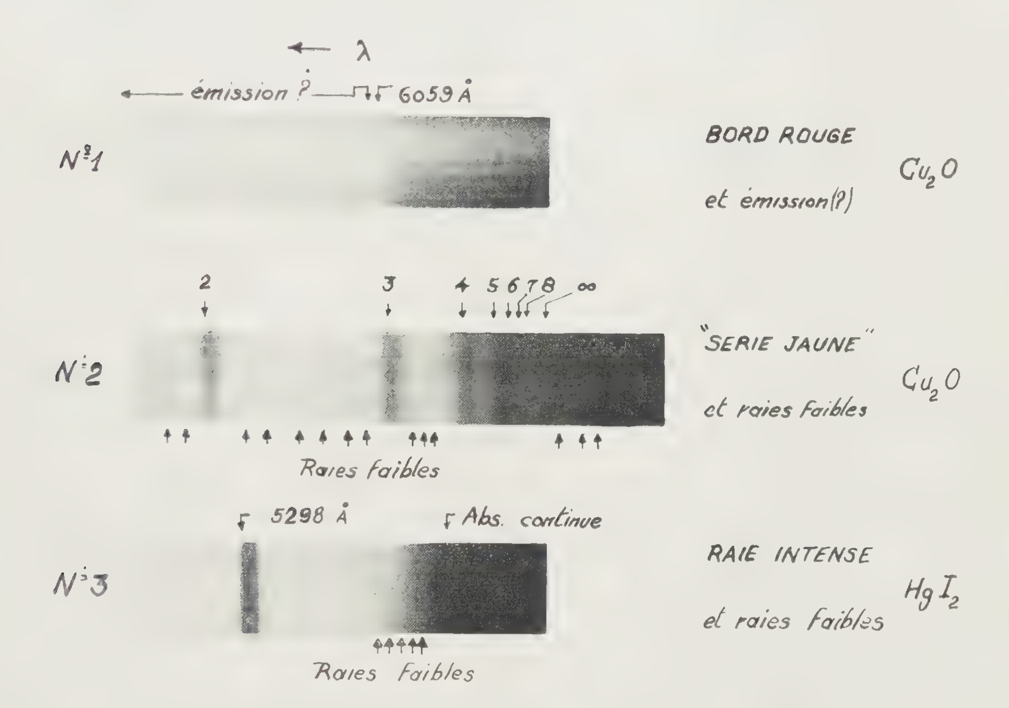
Étude aux températures de l'ébullition de He et de H_2. Observation d'un déplacement des raies d'absorption de la « série jaune » de Cu_2O vers les courtes longueurs d'onde. La « série rouge » semble masquée par une forte luminescence. Observation d'une raie intense et d'un spectre continu de longueurs d'onde plus courtes pour HgI_2.

Nous avons étudié les raies d'absorption de Cu_2O et HgI_2 aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides (Laboratoire Aimé-Cotton, Bellevue). Les lames étaient plongées dans l'un des liquides en ébullition.

I. *Étude de* Cu_2O. — La lame de Cu_2O étudiée, permettait d'observer à la température de l'azote liquide deux bords d'absorption à $\lambda(R) \simeq 6\,087$ Å [limite de la série rouge (S. R.) (1), (2)] et $\lambda'(R) \simeq 6\,170$ Å (2), les raies de la « série jaune » (S. J.) et une raie large de la « série verte » (S. V.).

Aux basses températures, on observe les particularités suivantes :

a. Seule la limite de la S. R. est observée. Elle est bordée par une émission ou une lacune de l'absorption (spectre n° 1).



b. La limite de la S. R., la S. J. et la raie verte sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde par rapport à leur position à la température de l'azote liquide. La raie verte reste large pour la lame en question. Les valeurs des longueurs d'onde des raies observées sont données ci-après à différentes températures (3).

---

(1) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 67 et *Bull. Soc. Fr. Phys.*, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(2) S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind (sous presse).

(3) Il subsiste une certaine incertitude sur la détermination des longueurs d'onde de ces raies à cause de leurs largeurs et dissymétrie. Elle est un peu supérieure à 1,5 Å pour les raies $n = 2$ et $n = 3$, mais inférieure à 1 Å pour les autres. Elle est plus importante pour le bord de la « série rouge ». Nous y reviendrons ultérieurement.

	dans N_2 en ébullition (Å).	dans H_2 en ébullition (Å).	dans He en ébullition (Å).
Série jaune.			
$n=2$........	5792	5772	5770,6
$n=3$........	5756	5736,5	5735,2
$n=4$........	5745	5722,7	5722,4
$n=5$........	5737	5714,7	5716
$n=\infty$	5727	5705,4	-
Raie verte.			
$n=2$........	5495	5468	
Bord de la « série rouge » et de l'émission.			
$n=\infty$	6087	6059	6057

c. La « série jaune » (spectre n° 2) peut être représentée d'une façon assez satisfaisante par les formules hydrogénoïdes :

$$\nu_n(j) = 17\,527 - \frac{808}{n^2}\ \text{cm}^{-1} \qquad (\text{dans } H_2 \text{ en ébullition}),$$

$$\nu_n(j) = 17\,525 - \frac{780}{n^2}\ \text{cm}^{-1} \qquad (\text{dans He en ébullition}).$$

Par rapport à la formule que nous avions établie pour la température de l'ébullition de l'azote, seul le premier terme est modifié sensiblement. Le deuxième terme change peu ([4]) (808 et 780 au lieu de 795 cm^{-1}).

Nos résultats sont décalés systématiquement vers les courtes longueurs d'onde d'environ 6 Å par rapport aux résultats qui viennent d'être publiés par Gross ([5]). Étant donné le sens du déplacement des raies avec la température et celui de la différence trouvée, on peut se demander si la définition de la température des lames dans les expériences de Gross était aussi rigoureuse que dans les nôtres.

d. Une étude plus détaillée du spectre de Cu_2O semble indiquer (même à la température de l'azote liquide) la présence de nombreuses raies faibles non hydrogénoïdes. Certaines raies jaunes semblent comporter une structure fine. Nous y reviendrons dans une prochaine Note ([2]).

2. *Étude de* HgI_2. — Nous avons également étudié l'absorption de HgI_2 à la température de H_2 en ébullition (spectre n° 3). On observe avec la lame utilisée une raie intense de longueur d'onde $\lambda \simeq 5298$ Å et une absorption continue de plus courte longueur d'onde. Le bord de cette absorption semble également comporter des raies faibles.

([4]) Dans notre Note précédente ([1]) une impression défectueuse fait apparaître 705 au lieu de 795 cm^{-1} pour le deuxième coefficient.

([5]) E. F. Gross, B. P. Zakhartchenia et N. M. Reinoff, *Doklaky*, *U. R. S. S.*, **92**, 1953, p. 265. *Voir* aussi les publications précédentes de Gross et coll.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de monocristaux aux basses températures. IV. Benzophénone.* Note de MM. **Paul Pesteil** et **Marc Barbaron**, présentée par M. Jean Cabannes.

La phosphorescence du cristal de benzophénone, faible et bleue à 293° K, devient intense et verte à 14° K; les bandes deviennent fines. L'analyse de la structure du spectre *vert* fait apparaître principalement des vibrations du noyau benzénique normales à son plan ($C_\perp$ et $H_\perp$).

La phosphorescence de la benzophénone a été étudiée par Mac Clure (1) qui a trouvé une durée de vie voisine de 1/100e de seconde et par Ferguson et Tinson (2); ces auteurs ont montré que la phosphorescence vire du bleu au vert lorsque la concentration dans l'éther de pétrole passe de 10^{-4} à 10^{-2}. L'un de nous (3) a indiqué que la lumière émise par le cristal pur à 293° K est bleue, malgré la concentration élevée de la substance dans cet état; l'espacement des cinq bandes de phosphorescence est voisin de 1650 cm^{-1}, mais l'étude précise de la structure vibrationnelle est rendue impossible par leur largeur. Nous avons entrepris l'étude de l'émission du monocristal de benzophénone à 14° K, afin de profiter de la résolution qui accompagne généralement un tel abaissement de température (4).

L'abaissement de la température du cristal provoque le même phénomène que l'augmentation de concentration des solutions : la lumière émise vire au vert, avec un rendement au moins cent fois supérieur à celui du cristal à la température ordinaire. L'analyse spectrale montre qu'il existe deux spectres, dont les origines semblent identiques. Nous avons schématisé les transitions vibrationnelles sur le diagramme ci-après ; le *bleu*, à droite; le *vert*, à gauche.

1° *Spectre bleu.* — Il est peu intense; la bande correspondant à la transition électronique pure (non figurée sur le diagramme) est située à 23 994 cm^{-1}. On trouve quelques rares bandes fines qui font intervenir les fréquences de vibration 564, 947, 1 457 et surtout 1 660 cm^{-1} (5) (vibration de C=O); la transition est bien du type $n \rightarrow \pi$.

2° *Spectre vert.* — Les bandes sont fines et très serrées (nous en avons dénombré plus de cent) et généralement très intenses. Afin de retrouver les fréquences de vibration indiquées par Nedungadi (5), on doit considérer comme origine de ce spectre une bande très faible (en pointillé sur le diagramme) située à 22 503 cm^{-1}, c'est-à-dire distante de 1 491 cm^{-1} de la transition

(1) *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 829.

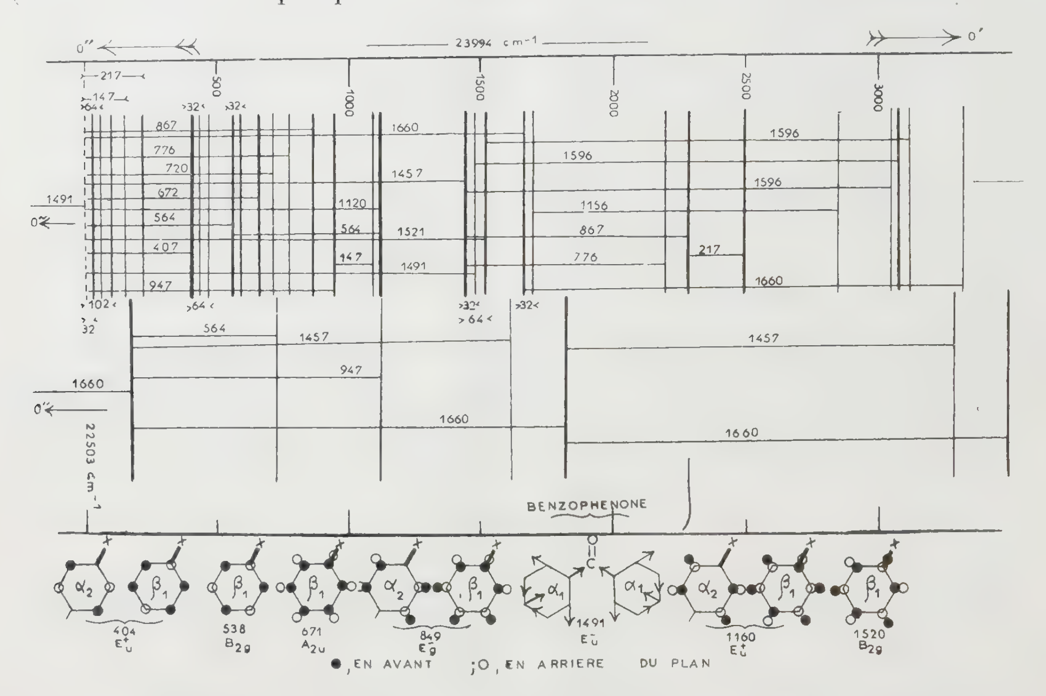
(2) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3083.

(3) L. et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 226.

(4) M. Barbaron et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1763; 237, 1953, p. 884; 238, 1954, p. 1400; *J. de Phys.*, 15, 1954, p. 92.

(5) Nedungadi, *Proc. Ind. Acad.*, 1940, p. 161.

électronique pure du spectre *bleu*. Cette fréquence existe dans les spectres Raman et I.R de la benzophénone; c'est une vibration des noyaux benzéniques, dérivant probablement de la vibration 1485 cm^{-1} (E_u^-) du benzène (*voir* le schéma de quelques vibrations du benzène à droite du diagramme).



La structure vibrationnelle fait apparaître des fréquences très voisines de celles des six vibrations $C_\perp$ et $H_\perp$ du benzène : 404(E_u^+), 538(B_{2g}), 671 (A_{2u}), 849(E_g^-), 1160(E_u^+) et 1520(B_{2g}) qui deviennent ici respectivement : 407, 564, 672, 867, 1120 et 1521. Ces mouvements de déformation hors du plan jouent donc un rôle important dans l'apparition du spectre *vert*. Nous avons trouvé aussi les fréquences externes 32, 64, 102 cm^{-1} et les fréquences 147 et 217 cm^{-1}.

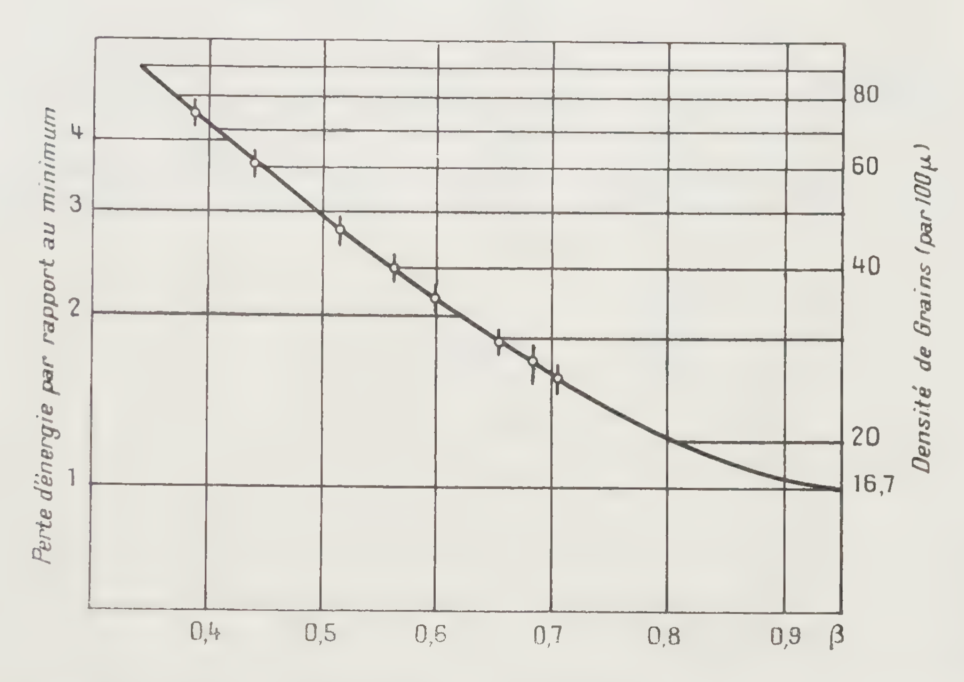
Pour conclure, nous pouvons dire que la transition électronique $n \rightarrow \pi$ est unique, située à 23994 cm^{-1}; elle est accompagnée de la vibration de C = O. Dans certaines conditions (concentration élevée des solutions ou basse température du cristal) la vibration du benzène 1491 cm^{-1} semble induire une nouvelle transition, où les vibrations $C_\perp$ et $H_\perp$ jouent un grand rôle.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mesure par comptage des grains des masses de particules chargées enregistrées dans les émulsions sans support*. Note (*) de M. **Tchang-Fong Hoang**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous avons examiné l'ionisation des particules dans des émulsions

(*) Séance du 26 avril 1954.

Ilford G. 600 μ sans support de la série 22 du vol international de Sardaigne 1953. Les particules choisies pour cette étude sont 20 mésons π ayant chacun un parcours restant de plus de 2 cm et une inclinaison inférieure à 20 %. Le comptage de grains a été effectué sur chaque trace à des parcours R = 3130, 5350, 10100, 15 000, 20 000, 30 000, 40 000 et 50 000 μ, avec des cellules de comptage inégales ($R - \Delta R_1$, $R + \Delta R_2$) telles qu'il y ait autant de grains dans ΔR_1 que dans ΔR_2 et que le nombre total de grains comptés soit suffisamment grand (> 1500) afin que les fluctuations sur la densité de grains *g* ainsi mesurée ne dépasse pas 3 %.



Les résultats des mesures montrent que les différentes valeurs de *g* se groupent autour d'une courbe moyenne avec une dispersion de l'ordre de 6 %. Pour comparer la densité de grains avec la perte d'énergie nous avons porté sur la figure 1 les valeurs moyennes de *g* en fonction de la vitesse β de la particule calculée d'après la relation empirique de parcours-énergie : $E/M = a(R/M)^b$, M = 139,2 MeV étant l'énergie au repos de π, R le parcours restant en μ, et $a = 1,46.10^{-2}$, $b = 0,568$ [1], sur la figure a été tracée la courbe théorique de Bethe-Bloch donnant la perte d'énergie dE/dR dans le cas de BrAg [2].

En prenant pour minimum d'ionisation 16,7 grains par 100 μ, cette valeur est en bon accord avec celle déduite de l'ionisation correspondant au plateau 18,5 grains par 100 μ que nous avons déterminée au moyen des traces très énergiques de la présente série d'émulsions.

---

(1) VIGNERON, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 145.

(2) TREMBLEY, *Thèse*, Paris, 1953.

Il s'ensuit que pour β compris entre 0,39 (E/M = 0,086) et 0,71 (E/M = 0,413) il y a proportionnalité entre la densité de grains et la perte d'énergie, ce qui nous permet de poser

$$g = \lambda \frac{dE}{dR} + \mu.$$

Les coefficients λ et μ peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés, nous avons trouvé

$$\lambda = 12,90 \pm 0,02 \qquad \text{et} \qquad \mu = 3,44 \pm 0,16$$

Au moyen de cette relation et de $E/M = a(R/M)^b$ nous pouvons estimer la masse d'une particule en mesurant la densité de grains g le long de son parcours R. En admettant que les fluctuations de g par rapport à la moyenne suivent une loi de distribution de Gauss, nous pouvons appliquer la méthode du maximum de vraisemblance pour estimer la masse M de la particule (en MeV)

$$M^{1-b} = \frac{1}{\lambda ab} \frac{\sum \frac{g_i - \mu}{R_i^{(1-b)}}}{\sum \frac{1}{R_i^{2(1-b)}}}, \qquad \text{avec} \quad \sigma_{ML} = \frac{\lambda ab(1-b)}{M^b} \sqrt{\sum \frac{1}{R_i^{2(1-b)}}}.$$

Avec les 20 π d'étalonnage nous avons trouvé pour leur masse moyenne

$$M = 276,5 \pm 16,5 \, m_e;$$

où 16,5 étant la moyenne quadratique des écarts de M par rapport à la moyenne, cet écart est du même ordre que l'écart type σ_{ML} évalué d'après l'expression précédente. D'autre part la moyenne quadratique des écarts de M par rapport à la vraie valeur de la masse (273 m_e) (test de cohérence interne) est de 17,1, on en déduit une dispersion de l'étalonnage d'environ 6 %.

Nous avons appliqué cette méthode à la mesure des masses de quelques mésons lourds. Les valeurs obtenues pour 3τ et K_p 14 sont :

$$\tau_1 = 980 \pm 84; \qquad \tau_2 = 920 \pm 80; \qquad \tau_3 = 940 \pm 80;$$
$$K_p 14 = 1050 \pm 100.$$

Les erreurs indiquées contiennent l'erreur de mesure σ_{ML} ainsi que l'erreur de l'étalonnage (6 %). Ces valeurs sont très comparables avec celles que donnent les méthodes de photométrie et de lacunes ([3]).

([3]) T. F. Hoang, L. Jauneau, G. Kayas, L. Leprince-Ringuet, D. Morellet, A. Orkin-Lecourtois et J. Tremblay, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1633.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de masses dans les plaques photographiques au moyen de mesures photométriques de l'ionisation.* Note (*) de MM. **Claude Mabboux** et **Daniel Morellet**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure photométrique de l'ionisation d'une trace de particule en fonction de son parcours restant fournit un moyen de déterminer sa masse ([1]), ([3]), ([4]).

Appareil de mesure. — L'appareil utilisé est une version améliorée de celui que nous avons décrit antérieurement ([2]), ([3]), ([4]). Il est basé sur le même principe, de ne déplacer que l'image de la fente dans le plan de l'émulsion.

Nous avons signalé ([4]) que pour ce type de photomètre à fente-image très fine (0,15 μ), le réglage du parallélisme entre la fente et la trace doit être aussi parfait et souple que possible. A cet effet, nous avons introduit entre le prisme de balayage et l'oculaire un prisme de Wollaston d'axe vertical. Quand ce prisme tourne de l'angle α autour de son axe, la fente-image tourne alors de 2α autour de l'axe optique.

Principe de mesure [*Voir* les notations dans la référence ([3])]. — Soit H la hauteur de l'impulsion carrée de balayage et h la hauteur du profil de noircissement d'une trace. $h.H$ est directement liée au noircissement de la trace. La hauteur h « lue » est soumise à deux corrections standards. L'une (correction de profondeur) qui tient compte de la profondeur p du point de mesure au sein de l'émulsion est une fonction linéaire de P. L'autre (correction de pente) qui tient compte de l'inclinaison θ de la trace au point de mesure est égale à $\operatorname{tg}\theta$ pour $\operatorname{tg}\theta \leq 10\%$.

Méthode d'estimation d'une masse. — A même β, deux particules ont même ionisation. Leurs parcours restant respectifs sont alors liés aux masses correspondantes par $R_1/R_2 = M_1/M_2 = k$ (même β).

Il en découle immédiatement qu'à chaque mesure h d'une particule M_2 on peut associer une valeur de k pourvu que l'on dispose d'une particule de référence (expérimentale) M_1. La courbe de référence M_1 est obtenue par une moyenne sur des particules connues de même espèce (protons).

On peut combiner statistiquement ([4]) les valeurs de k correspondant à chaque mesure opérée sur la particule inconnue, on obtient ainsi la meilleure estimation de k, soit $\hat{k}$

Test de sensibilité sur 35 protons. — Nous avons systématiquement étudié 35 protons afin de déterminer la précision de la méthode ainsi que la validité

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) K. Kristiansson, *Phil. Mag.*, 42, 268, 1953.

([2]) G. Kayas et D. Morellet, *Comptes rendus*, 234, 1957, p. 1359.

([3]) G. Kayas et D. Morellet, *J. Phys. Rad.*, 14, n° 6, 1953, p. 353.

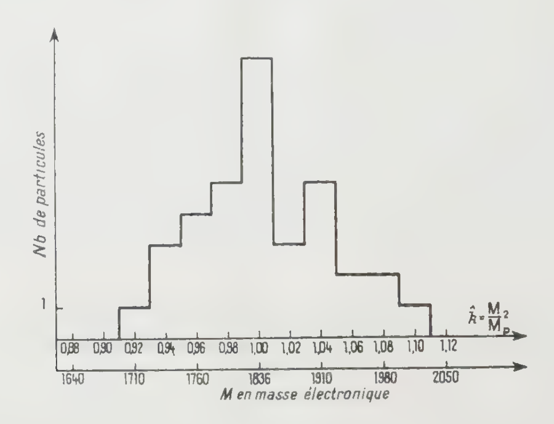
([4]) D. Morellet, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

des corrections employées. Ces particules présentent des parcours de 7 500 à 10 000 μ et des pentes comprises entre 0 et 11 % et sont distribuées dans toute l'épaisseur de l'émulsion.

Le schéma de mesure est le suivant jusqu'à 5 000 μ tous les 50 μ à partir de 5 000 μ tous les 100 μ, soit au total 150 mesures pour 10 000 μ de parcours.

En comparant chaque proton à la courbe moyenne totale, on obtient les résultats reproduits dans la figure 1.

L'écart-type associé à cette distribution est 110 m_e, soit $\Delta M_1/M_1 = 6\ \%$.



ESTIMATION D'UNE MASSE VOISINE DE 1000 m_e. — *a. Schéma de mesure.* — Pour de telles particules on a $M_1/M_2 \simeq 2$ par suite pour chaque valeur de h on a

$$\frac{R_1}{R_2} \simeq 2.$$

Le parcours de comparaison de la particule 2 à la particule 1 (proton) sera de 5 000 μ seulement.

Afin d'obtenir sur ce parcours la même information statistique que celle fournie par la particule de référence, nous faisons des mesures deux fois plus serrées, ce qui est possible puisque la fente image ne mesure que 23 μ de long.

b. Erreurs sur l'estimation de la masse. — Ces erreurs sont de trois types :

1° Des erreurs de mesures (précision de la méthode) : on peut considérer que l'on a $\Delta M_1/M_1 = \Delta M_2/M_2 = 6\ \%$.

2° Une erreur du fait que la particule de référence n'est pas parfaitement déterminée mais seulement estimée au moyen d'un nombre fini de protons. La distribution de N protons nous fournit la variance sur la moyenne soit $\sigma^2_{\text{réf.}}$

$$\sigma^2_{\text{réf}} = \frac{\sigma^2_{\text{mes}}}{n} \qquad (n = \text{nombre de particules utilisées}).$$

3° Une erreur statistique du fait que la population d'estimation de la masse ne contient que 150 individus environ. Cette variance est [3]

$$\sigma^2_{\hat{k}} = \frac{1}{N}\left[\frac{\Sigma R_1^2}{\Sigma R_2^2} - \hat{k}^2\right], \qquad \text{avec} \quad \hat{k} = \frac{\Sigma R_1 R_2}{\Sigma R_2^2} \qquad \text{et} \qquad N = \text{nombre de mesures.}$$

Le calcul rigoureux de combinaison de ces erreurs conduit à l'addition simple des deux premières variances. La troisième variance beaucoup plus petite que les deux autres peut être négligée en première approximation. On a donc $\sigma^2_{\text{total}} = \sigma^2_{\text{mes}} + \sigma^2_{\text{ref}}$.

Habituellement, on utilise environ 10 protons de référence choisis pour des raisons de prudence dans le voisinage de la trace à mesurer.

Ainsi une trace de 5 000 μ correspondant à une particule de masse voisine de 1 000 m_e permet une estimation de la masse à 7 % près (un écart-type).

Cette précision a été contrôlée sur plusieurs mésons dont la masse est bien connue (mésons τ).

La méthode photométrique correctement appliquée à des traces de parcours moyen permet donc des estimations de masse entachées d'erreurs relativement petites. Des résultats sur plusieurs mésons lourds seront publiés ultérieurement.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la convergence du faisceau dans un accélérateur à ondes stationnaires.* Note (*) de M. **Jacques Pottier**, présentée par M. Francis Perrin.

On peut utiliser les effets de second ordre dus à l'existence dans une telle machine de régions alternativement focalisantes et défocalisantes pour vérifier simultanément les conditions de convergence et de stabilité de phase du faisceau ionique.

1. Dans certains types d'accélérateurs linéaires, en particulier ceux qui utilisent des tubes de glissement, on observe de brusques variations du champ. Il en résulte des convergences et des divergences alternées du faisceau dont l'effet résultant peut être focalisant.

Des calculs ont été conduits (¹), (²) en écrivant que la convergence totale du système est la somme des convergences élémentaires, ce qui revient, en analogie optique, à négliger l'interstice des lentilles. Cette approximation n'est donc valable que si les distances focales sont beaucoup plus grandes que la longueur de la machine. En particulier, elle ne s'applique pas aux premières sections de la machine où les distances focales sont faibles. On tiendra compte ici de l'interstice.

2. Soit Oz l'axe de la machine. La composante longitudinale du champ électrique paraxial est de la forme $E_z = f(z)\cos\omega t$ où $f(z)$ représente une fonction de z pratiquement constante à l'intérieur d'un intervalle d'accélération s'étendant de $z = -l$ à $z = +l$ et nulle à l'extérieur.

(*) Séance du 21 avril 1954.

(¹) J. P. Blewett, *Phys. Rev.*, **88**, n° 5, 1952, p. 1197-1199.

(²) M.-Y. Bernard, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 675.

En approximation non relativiste, la composante radiale du champ est $E_r = -(r/2)\partial Ez/\partial z$ et on négligera l'effet sur la particule du champ magnétique B_0 qui est focalisant, en se plaçant ainsi dans des conditions plus défavorables que les conditions réelles.

Une particule de charge e de masse m en franchissant cet intervalle traverse en $z = -l$ une discontinuité du champ longitudinal $(\Delta E_z)_1$ alors qu'elle est animée de la vitesse v_1 et en $z = +l$ une discontinuité $(\Delta E_z)_2$, sa vitesse étant v_2.

Si $\mathbf{E}_z$ est la valeur crête du champ, φ_1 et φ_2 sa phase en $z = -l$ et en $z = +l$, $(\Delta E_z)_1 = \mathbf{E}_z \cos\varphi_1$ et $(\Delta E_z)_2 = \mathbf{E}_z \cos\varphi_2$.

Les percussions subies en $z = -l$ et $z = +l$ équivalent au passage à travers des lentilles minces, séparées par la distance $2l$, de convergences respectives $1/f_1 = (e/2m)\,\mathbf{E}_z(\cos\varphi_1/v_1^2)$ et $1/f_2 = (e/2m)\,\mathbf{E}_z(\cos\varphi_2/v_2^2)$.

On peut négliger la courbure de la trajectoire en dehors des discontinuités du champ, de même qu'on la néglige en optique électronique en champs statiques.

3. Pour déterminer les conditions de stabilité simultanée de la phase de la particule et de la convergence radiale on pose $\varphi_1 = \varphi_0 - \theta$ et $\varphi_2 = \varphi_0 + \theta$; la phase sera stable au voisinage de φ_0 si $-(\pi/2) < \varphi_0 < 0$.

Soit V l'énergie de la particule en électron volt, liée à la vitesse v par la relation $(1/2)\,mv^2 = eV$. Les énergies de la particule en $z = -l$ et $z = +l$ sont alors respectivement $V - \Delta V$ et $V + \Delta V$ où, si θ est petit, $\Delta V \simeq l\cos\varphi_0\mathbf{E}_z$. Les convergences peuvent alors s'écrire

$$\frac{1}{f_1} \simeq \frac{\mathbf{E}_z}{4V}\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)(\cos\varphi_0\cos\theta - \sin\varphi_0\sin\theta)$$

et

$$\frac{1}{f_2} \simeq -\frac{\mathbf{E}_z}{4V}\left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)(\cos\varphi_0\cos\theta + \sin\varphi_0\sin\theta).$$

La condition de convergence radiale est alors $(1/f_1) + (1/f_2) - (4l/f_1 f_2) > 0$.

On a effectué le calcul pour $\varphi_0 = -30°$, ce qui correspond à une stabilité de phase acceptable et à une utilisation correcte de la puissance fournie à la machine, les ions étant soumis à un champ voisin du maximum théorique.

On doit alors avoir

$$\frac{\Delta V}{V} > 0{,}14 \quad \text{pour} \quad \theta = 30°,$$

$$\frac{\Delta V}{V} > 0{,}089 \quad \text{pour} \quad \theta = 20°,$$

$$\frac{\Delta V}{V} > 0{,}041 \quad \text{pour} \quad \theta = 10°.$$

Si l'on se fixe un gain maximum d'énergie ΔV de 700 KeV par intervalle d'accélération, par exemple, le système peut rester focalisant jusqu'à des

énergies comprises entre 5 et 17 MeV, selon la valeur de θ choisie, c'est-à-dire selon l'impédance linéaire efficace adoptée pour la machine.

4. L'ensemble des intervalles d'accélération séparés par leurs tubes de glissement doit être à son tour convergent. La distance entre deux foyers images et objets successifs doit donc être inférieure à $\pm(F_1+F_2)$, F_1 et F_2 étant les distances focales de deux intervalles d'accélération successifs, définies par $1/F=(1/f_1)+(1/f_2)-(4l/f_1 f_2)$.

Cette condition est très largement vérifiée dans les cas usuels.

Par exemple, pour $\Delta V/V=0{,}07$ et $E_5=0{,}1$ MV/cm on a toujours $F>F_{min}$ où $F_{min}\simeq 220\,V_{MeV}$. La distance entre deux intervalles d'accélération est, d'autre part, $L=\beta\lambda$, λ étant la longueur d'onde du champ accélérateur en espace libre et $\beta=V/c$ étant le rapport de la vitesse de la particule à celle de la lumière.

On peut alors dresser le tableau suivant :

V_{MeV}....	0,5	1	2	5	10	20
L.......	4,8	6,75	9,75	15	21	30
F_{min}....	110	220	440	1100	2200	4400

On a toujours $L\ll F_{min}$. Le système est donc convergent.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur une nouvelle cause de contraste des images obtenues avec un microscope protonique*. Note (*) de MM. **Paul Chanson** et **Claude Magnan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le rôle des pertes et captures d'électrons par un faisceau protonique de 40 keV au passage d'objets de 5 mμ d'épaisseur est étudié. Il est trouvé que ce phénomène, propre à l'optique ionique, entraîne un contraste notable dans les images de microscopie protonique.

Dans une récente Note [1] nous avons étudié le rôle de la diffusion dans l'obtention du contraste des images obtenues en microscopie protonique. Une analyse plus détaillée de l'interaction des protons avec les objets observés fait apparaître une nouvelle cause de contraste en faveur de ce mode d'observation. Cela résulte du phénomène de captures et de pertes successives d'électrons par les protons à la traversée des objets observés. Ce phénomène qui est particulièrement important dans le domaine d'énergie employé en microscopie protonique, ne se présente pas en optique électronique.

La théorie de la capture et de la perte des électrons par les protons a été discutée par N. Bohr [2]. On trouvera un examen détaillé des expériences sur

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1701.

(2) *Kgl Danske Videnskab. Selskab, Mat. fys. Medd.*, **18**, 1948, p. 8.

ce sujet dans les travaux de T. A. Hall [3], qui a mesuré le rapport des sections efficaces de perte et de capture des protons de 20 à 400 keV à la traversée de minces feuilles de métal. Pour le passage des protons à travers les éléments légers hydrogène et air, Segré [4] donne le graphique des sections efficaces de capture et de perte d'électrons entre 20 et 150 keV.

On constate que ces sections efficaces sont grandes, de l'ordre de 10^{-16} cm² et varient dans les limites suivantes, de manière pratiquement linéaire :

Dans l'air les sections efficaces de capture et de perte sont égales pour 20 keV ($2,5.10^{-16}$ cm²); à 120 keV la section de capture (3.10^{-17} cm²) devient beaucoup plus faible que la section de perte (2.10^{-16} cm²).

Pour l'hydrogène les sections efficaces sont un peu plus faibles et sont égales pour 50 keV (7.10^{-17} cm²) et décroissent plus rapidement encore avec l'énergie.

Pour la tension d'utilisation du microscope protonique (40 keV) que nous employons actuellement, le tableau suivant donne les sections efficaces de capture σ_c et de perte σ_p et les libres parcours moyens correspondants x_0 dans des objets organiques de densité 1, dont la composition est voisine d'un mélange d'atomes d'hydrogène et d'atomes de nombres atomiques voisins de ceux de l'air.

	σ_p (cm²).	$(x_0)_p$ (mμ).	σ_c (cm²).	$(x_0)_c$ (mμ).
Air	$2,25.10^{-16}$	1	$1,6.10^{-16}$	1,55
Hydrogène	$0,8.10^{-16}$	2,2	10^{-16}	1,8

On constate, dans le tableau, que les libres parcours moyens de perte et de capture sont de l'ordre du millimicron et que, par suite, pour des objets d'une épaisseur de 5 mμ par exemple, le raisonnement suivant est valable. Si, sur N_0 protons arrivant sur l'objet, $N_0 - N$ sortent à l'état neutre, après des pertes et des captures d'électrons successives, l'effet de constraste est $C = (N_0 - N)/N_0$.

Le nombre de protons qui traversent l'objet est proportionnel à σ_p. Le nombre de protons, qui sortent sous formes d'atomes neutres $N_0 - N$, est proportionnel à σ_c. On obtient donc pour le contraste $C = (N_0 - N)/N_0 = \sigma_c/(\sigma_p + \sigma_c)$. Ceci donne pour des substances de nombre atomique voisin de 7 (O, C, N) un contraste

$$\boxed{C = 0,41.}$$

La présence d'hydrogène dans les substances organiques ne peut qu'augmenter ce contraste puisque pour l'hydrogène pur on trouve

$$\boxed{C = 0,55.}$$

(3) *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 504.
(4) *Experimental Nuclear Physics*, I, p. 192, Wiley Ed. New York.

En résumé, l'analyse des divers types d'interaction des protons avec les atomes de l'objet conduit dans l'ensemble à l'obtention d'un constraste beaucoup plus favorable avec l'emploi des protons pour des objets organiques de très faibles épaisseurs. En effet la diffusion élastique conduit déjà à elle seule à un constraste appréciable pour des objets de 5 mμ et l'effet de perte et de capture de charge ne peut qu'être favorable à l'obtention d'un contraste plus grand encore.

Il semble donc que la microscopie protonique permette l'observation d'objets de faible nombre atomique sans qu'il soit nécessaire de recourir à la technique de l'ombrage métallique (ombrage à l'or) qui est indispensable pour obtenir de très belles images contrastées en microscopie électronique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la réalisation d'une technique de Monte-Carlo pour étudier le passage des nucléons de grande énergie à travers les noyaux.* Note de MM. **Pierre Cüer** et **Jean Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a mis au point une machine de Monte-Carlo complétée par une représentation mécanique spatiale du noyau pour étudier séparément et rigoureusement la traversée des protons de 340 MeV dans les noyaux légers et lourds de l'émulsion sensible. Quelques paramètres comme le libre parcours moyen dans la matière nucléaire et la distribution des moments dans les noyaux sont encore mal définis expérimentalement.

Nous avons utilisé une machine de Monte-Carlo (1) pour interpréter les résultats expérimentaux (distribution en énergie, angulaire, des nucléons énergiques sortant des étoiles; nature de ces nucléons, etc.) obtenus pendant quelques années (2) avec les étoiles produites dans des plaques G5 épaisses par des protons de 340 MeV (3). La méthode choc après choc introduite par Goldberger (4) (pour des neutrons incidents de 90 MeV) a été utilisée en approximation plane par Bernardini (4) (pour des protons incidents de 400 MeV). Elle est reprise ici avec une technique différente plus détaillée et plus rigoureuse et est poursuivie dans l'espace. De plus, elle est appliquée séparément à l'étude des noyaux lourds et des noyaux légers de l'émulsion. Le passage du proton incident dans un noyau lourd se fait suivant certaines lois que nous cherchons à préciser, dont la validité sera reconnue par une comparaison détaillée avec les résultats expérimentaux. Le noyau est supposé renfermer un gaz de nucléons (gaz de Fermi). Les paramètres qui déterminent ce passage sont les suivants : *a.* Libre parcours moyen expérimental λ_e dans la matière nucléaire. λ_e peut

---

(1) C. R. Wilson, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 261.

(2) P. Cüer et J. Combe, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 82; *J. de Phys. et le Radium*, 13, 1952, p. 77-78 S.

(3) Exposées au synchro-cyclotron de Berkeley par M. Barkas.

(4) *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1269; *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1017.

être exprimé de deux façons indépendantes en fonction de grandeurs connues expérimentalement : (A) $\sigma_i/\sigma_0 = 1 - [1 - (1 + d/\lambda_e)(\exp - d/\lambda_e)]/1/2\,(d/\lambda_e)^2$ (absorption) ou (B) $\lambda_e = 1/N\bar{\sigma} = \lambda_{th}/\alpha$ avec $\bar{\sigma} = \alpha[A\sigma_{n-p} + (A - Z)\sigma_{p-n}]/A$. (chocs libres + Pauli). σ_i et σ_0 sections efficace inélastique et géométrique; d, diamètre du noyau. N, nombre de nucléons par centimètre cube; σ_{p-p} et σ_{p-n}, sections efficaces $p - p$ et $p - n$ libres; A, nombre atomique; Z, nombre de protons; α, facteur qui tient compte de l'effet du principe de Pauli. λ_e est fonction de l'énergie E pour un rayon R donné. On choisira R de façon à obtenir la même valeur de λ_e par les formules (A) et (B). Aux basses énergies (E $\sim$ 90 MeV) la valeur de R pour Cu par exemple (dont les valeurs de σ_T en fonction de E sont bien connues expérimentalement) est $\sim 1{,}42\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. Aux énergies plus élevées ($\sim$300 MeV) une difficulté apparaît. Si l'on utilise la valeur expérimentale ([5]) $\sigma_i/\sigma_T = 0{,}5$ (σ_T section totale), (A) et (B) ne donnent la même valeur de λ_e que pour $R \sim 1{,}2\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. Si l'on prend la valeur $\sigma_i/\sigma_T = 0{,}6$ calculée par le « modèle optique » ([6]), ([7]), il faut donner à R la valeur $1{,}42\,A^{1/3}.10^{-13}$ cm. *b.* La nature du nucléon choqué qui est liée au rapport $\sigma_{p-p}/\sigma_{p-n}$ et qui varie avec l'énergie incidente. Les valeurs expérimentales sont suffisamment connues actuellement pour abandonner les approximations contenues dans les calculs ([4]). *c.* Une distribution des moments des nucléons à l'intérieur du noyau. Certains résultats expérimentaux postulent l'existence de grands moments dans cette distribution. Après une étude critique de ces interprétations, nous avons cependant adopté une distribution ([8]) où ne figurent pas de grands moments. *d.* Les lois du choc qui sont celles de $p - p$ et $p - n$ libres. Pour conserver notamment la véritable distribution angulaire des chocs élémentaires, seul λ_{th} est utilisable dans cette méthode. Certains chocs doivent être alors éliminés par application du principe d'exclusion.

Réalisation technique. — Nous avons suivi matériellement les particules une à une dans leur trajet à travers le noyau. Le nucléon incident parcourt d'abord une distance x à l'intérieur du noyau avant de rencontrer un nucléon. [Il y a évidemment une fraction $\exp(-x/\lambda_{th})$ des particules incidentes qui parcourent cette distance x). Il rencontre un nucléon dont le moment est p'; après le choc, il est diffusé à un angle θ (CMS) (système du centre de gravité). Ces grandeurs sont déterminées pour chaque passage, au hasard, mais de telle sorte que l'ensemble des valenrs tirées (l'ensemble des parcours x par exemple) redonne la distribution imposée [$\exp(-x/\lambda_{th})$ pour les x]. L'appareil destiné à fournir ces valeurs individuelles (Machine de Monte-Carlo) se compose essentiellement d'un cylindre vertical, en dural, de 20 cm de rayon, minutieusement centré,

---

([5]) DE JUREN, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 27.

([6]) S. FERNBACH, R. SERBER et T. B. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 75, 1952, 1949.

([7]) T. B. TAYLOR, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 831.

([8]) J. HEIDMANN, *Thèse*, Paris, 1951.

qui est lancé à 200 t/mn environ. Abandonné ensuite à son mouvement propre, il s'arrête sans avoir de position d'arrêt préférentielle — ce que nous vérifions périodiquement à l'aide d'environ vingt mille tirages —. Sur ce cylindre sont inscrites des courbes convenables correspondant pour chaque paramètre à la distribution imposée. Si la loi de distribution donnée du paramètre k est $P(k)$, la courbe à inscrire est l'intégrale de $P(k)$. Une réglette verticale fixe, graduée, est fixée à 1 ou 2 mm de la paroi du cylindre. La valeur individuelle du paramètre est lue sur cette réglette à son intersection avec la courbe désirée. A l'aide des paramètres ainsi fixés, nous calculons le choc, énergie et direction des deux particules après le choc par une méthode graphique. Si le choc est permis, nous continuons le même processus avec les deux nouvelles particules. Pour suivre la particule incidente ainsi de choc en choc à travers le noyau depuis son entrée jusqu'à sa sortie, nous avons réalisé un système mécanique maniable figurant le noyau sous forme d'une sphère de 30 cm de rayon. Cette sphère est matérialisée par son centre fixe O et son rayon (un fil mobile de 30 cm attaché en O). Le trajet des particules est défini par des tiges mobiles s'emboîtant les unes aux autres au fur et à mesure des chocs, suivant les directions indiquées par le calcul graphique du choc. Nous savons ainsi le moment où la particule quitte le noyau, son énergie, sa direction, sa nature à cet instant. Dans une prochaine publication, nous donnerons les résultats obtenus par cette méthode et les conclusions auxquelles nous aboutissons.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Nouveaux effets en résonance quadrupolaire nucléaire*. Note (*) de MM. **Jules Duchesne** et **André Monfils**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons utilisé un oscillateur à superréaction. Une amplitude d'oscillation très faible et un balayage sinusoïdal en fréquence très étroit ont permis d'enregistrer la dérivée des profils des raies d'absorption pure. De cette manière, la signification théorique des courbes obtenues est évidente et le rapport signal sur bruit atteint environ 60 pour les raies de plus grande intensité.

1. *Variation de l'intensité de la raie de résonance du* p-$C_6H_4Cl_2^{35}$ *en fonction de la concentration du p-dibromobenzène*. — Une série d'échantillons de cristaux mixtes de p-dichlorobenzène et de p-dibromobenzène ont été préparés. L'enregistrement de la raie du Cl^{35}, située à 34,282 MHz, a été effectué à la température de 21°C. La concentration moléculaire du second composant variait de 10^{-3} à 2.10^{-2} environ. Dans ces conditions, comme le montre la figure 1, l'intensité de la raie observée diminue rapidement avec l'accroissement de la concentration. Quant à la position, elle n'est pas modifiée dans les limites des

(*) Séance du 12 avril 1954.

erreurs de mesure qui s'élèvent à ± 1 KHz. En fait, la courbe *a* représente le rapport de la hauteur de la raie des différents échantillons mixtes à celle qui correspond au *p*-dichlorobenzène pur. La courbe *b*, par contre, exprime le rapport des intensités, compte tenu de la largeur des raies. Au sujet de cette

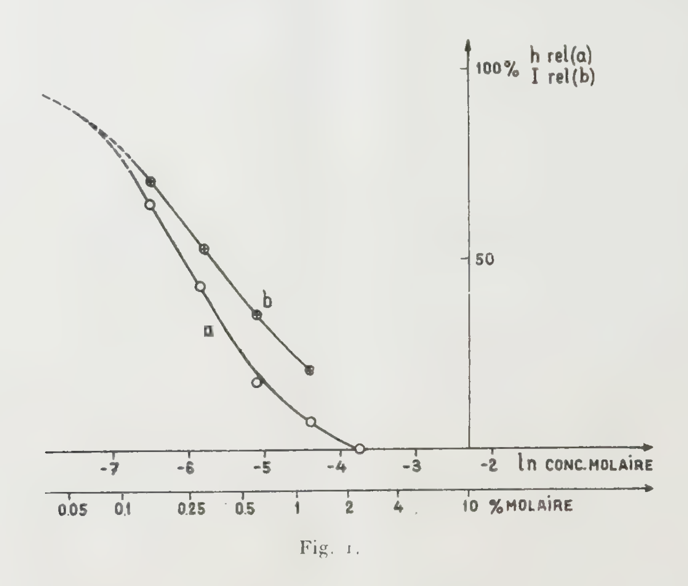


Fig. 1.

dernière grandeur, signalons qu'elle varie de 1,2 KHz pour le composé pur à 3,6 KHz pour la solution solide à 1,2 %. La limite inférieure à laquelle il est possible actuellement de détecter la présence du *p*-dibromobenzène, à savoir 10^{-3}, pourra certainement être encore abaissée considérablement par l'amélioration des conditions expérimentales. Toutefois, la valeur atteinte illustre déjà la puissance de la méthode pour l'analyse. L'interprétation du phénomène sera considérée dans un article ultérieur.

2. *Cinétique de la transformation de phase dans le p-dichlorobenzène à* 21° C. — Il est bien connu que le *p*-dichlorobenzène présente deux phases cristallines dont l'une est stable en dessous et l'autre au-dessus d'un point de transition qui semble fixé à 32° C (1). Nous avons retrouvé l'existence de ces deux modifications dont les raies sont respectivement de 34,282 et 34,255 MHz à 21° C. Nous avons, dès lors, cherché à tirer parti de cette spécificité du spectre et de la rapidité de son enregistrement pour étudier la vitesse de la transformation. Un échantillon de la substance refroidi à 21° C et maintenu dans la phase instable à cette température grâce à l'absence de toute perturbation extérieure est ensuite soumis à un choc qui déclenche la transformation. L'examen

(1) A. N. Campbell et L. A. Prodan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 553; B. D. Saksena, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1653; C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 195.

répété de la région des raies a permis de suivre l'augmentation progressive de l'intensité de la raie correspondant à la forme stable au dépend de l'autre. La figure 2 représente l'allure du phénomène. On remarque qu'il faut 20 mn environ pour que la transformation soit complète et que la somme des intensités

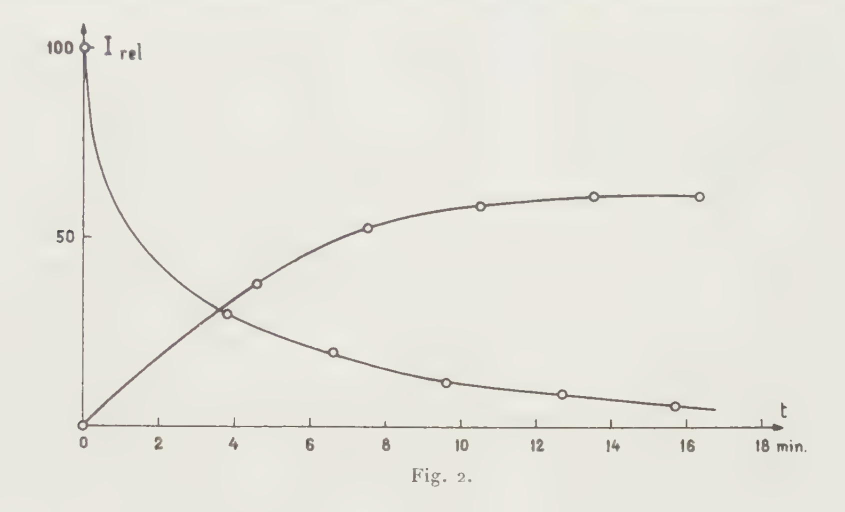


Fig. 2.

des deux raies n'est pas constante en fonction du temps. Cette dernière constatation est liée au fait que les intensités des raies caractéristiques des deux phases, prises dans les mêmes conditions, sont différentes. Il faut signaler que les vitesses observées sont assez sensibles à la localisation et au nombre des germes initiaux de transformation dans la masse de la substance. Il n'en reste pas moins vrai que l'ordre de grandeur de la vitesse de propagation peut être établi à 5 mm/mn. L'examen de cet effet, à une autre température, devra permettre de discuter l'énergie d'activation qui lui est liée.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la relation vitesse-intensité dans la polymérisation du styrolène par les rayons* γ. Note (*) de MM. **Adolphe Chapiro** et **Philippe Wahl**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Au cours de ces dernières, années plusieurs auteurs ont utilisé les rayons γ pour amorcer la polymérisation du styrolène, mais des divergences sont apparues au sujet de la relation qui existe entre la vitesse de polymérisation et l'intensité du rayonnement. C'est ainsi que Chapiro ([1]) a trouvé que la vitesse de polymérisation du styrolène en masse ou en solution dans un bon solvant était proportionnelle à la racine carrée de l'intensité entre 0,28 et 1,13 r/mn. Avec le rayonnement mixte de la pile (neutrons lents, rayons γ...) Landler ([2])

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 747.

([2]) *Thèse*, Paris 1952.

a également trouvé une relation en $I^{1/2}$ pour la vitesse de polymérisation du styrolène pur. Par contre, Manowitz et collaborateurs ([3]) qui utilisaient un rayonnement γ de très forte intensité (2 300 à 5 400 r/mn) ont trouvé que la vitesse de polymérisation du styrolène pur était proportionnelle à l'intensité dans l'intervalle d'intensités examiné.

Remarquons que lorsque la polymérisation du styrolène est amorcée par un procédé classique (initiateur chimique ou ultraviolet), la vitesse est toujours proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'amorçage; aussi pour interpréter leurs résultats, Manowitz et collaborateurs étaient-ils obligés de supposer que la vitesse de formation des centres primaires était proportionnelle au carré de l'intensité.

Il nous a paru intéressant de reprendre ce problème et d'étudier la polymérisation du styrolène dans un très grand domaine d'intensités. Pour cela, nous avons utilisé une source de 27 curies de ^{60}Co et une source de 275 mc de radium, toutes deux soigneusement étalonnées en intensités ([4]). Toutes nos irradiations étaient effectuées à 19°C, des dilatomètres scellés sous vide d'après un mode opératoire déjà décrit ([1]), étaient placés à des distances variables de ces deux sources. Les intensités variaient de 0,29 à 370 r/mn.

La figure 1 représente, en coordonnées logarithmiques les variations du degré de conversion par heure (courbe A) et de la masse moléculaire du polymère formé (courbe B) en fonction de l'intensité du rayonnement. [Les masses moléculaires ont été calculées à partir de la viscosité intrinsèque à l'aide de la relation de Gregg et Mayo ([5]).] Sur la même figure nous avons également reporté les points expérimentaux des auteurs précédemment cités recalculés pour 19° C. On voit que tous nos points se placent sur deux droites de pentes respectives 1/2 et — 1/2 ([6]). Les résultats de Chapiro se placent sur ces mêmes droites, par contre, les points de Manowitz et coll. s'en écartent nettement.

On voit que la loi proportionnelle à I, trouvée par ces derniers auteurs ne peut pas rendre compte de nos expériences effectuées dans un très vaste domaine d'intensités et qu'elle est probablement due à une confusion en raison de la dispersion des points expérimentaux et de l'étroitesse du domaine d'intensités exploré par ces chercheurs (*voir* figure).

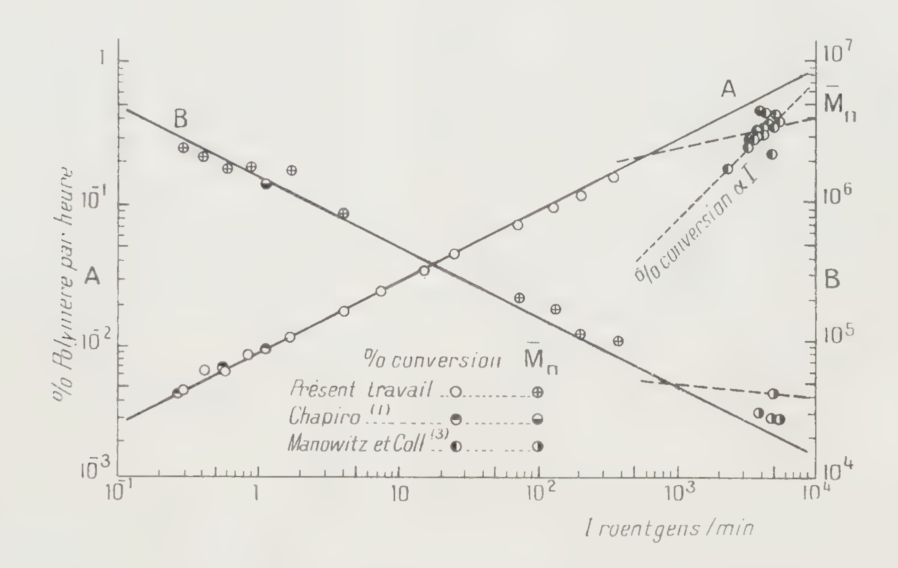
([3]) B. Manowitz, R. V. Horrigan et R. H. Bretton, *B. N. L.*; 141, 1951.

([4]) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954 (à paraître).

([5]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2 373.

([6]) En réalité les droites qui cadrent le mieux avec nos points expérimentaux ont respectivement pour pentes 0,48 pour les vitesses et 0,46 pour les masses moléculaires. Les droites de pente 0,50 et — 0,50 représentées sur la figure, ont été tracées de manière à donner une concordance optimum aux faibles intensités. Il apparaît alors un léger écart entre ces droites et les points expérimentaux obtenus aux fortes intensités. Il est difficile de décider dans quelle mesure cet écart est significatif.

L'écart des points de Manowitz et coll. par rapport à nos droites, dans la mesure où il n'est pas dû à l'incertitude sur la dosimétrie indiquée par les auteurs dans leur travail, peut s'expliquer par le fait que la recombinaison des radicaux primaires cesse d'être négligeable aux très fortes intensités. La cinétique de la polymérisation à utiliser dans ce cas a été récemment étudiée par Magat ([7]), qui a montré que pour les très fortes intensités, la vitesse de polymérisation est plus petite que ne le voudrait la loi en $I^{1/2}$ et qu'elle tend à devenir proportionnelle à $I^{1/4}$.



A titre indicatif, nous avons tracé en pointillé sur la figure, les droites de pentes $I^{1/4}$ et $I^{-1/4}$. On voit qu'il paraît possible de raccorder ainsi les résultats de Manowitz et coll. aux nôtres, l'accord n'est cependant pas très satisfaisant.

Il est donc difficile de décider pour le moment si l'écart des points de Manowitz et coll. est dû à un phénomène réel ou seulement à une erreur de dosimétrie. Pour éclaircir ce point, il serait nécessaire d'étendre nos expériences à des intensités plus élevées ou, suivant la suggestion de Magat ([7]), d'étudier la vitesse de polymérisation du styrolène en solution diluée dans un bon solvant commun au monomère et au polymère. Ces expériences sont en cours.

([7]) *Congrès de la fondation Donegani* (*Transformations radiochimiques*), Rome, décembre 1953.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'activité (par voie cryométrique) de l'acétate de cuivre en solution aqueuse et l'influence de macromolécules.* Note de MM. **Yves Doucet** et **Jean-Paul Guignard**, présentée par M. Eugène Darmois.

Des mesures cryométriques de l'activité de l'acétate de cuivre en solution aqueuse conduisent à un coefficient d'activité moyen de l'ordre de 0,25 pour des molarités comprises entre 0,02 et 0,125. L'addition de 1 % de rhodoviol relève cette activité à 0,29 en moyenne. Si on l'explique par une hydratation préférentielle de l'alcool polyvinylique, on est conduit à une déshydratation de 59 mol d'eau par molécule d'acétate à la molarité 0,1.

Les mesures de surtension de l'ion Cu^{++} dans différentes solutions aqueuses d'électrolytes forts, en présence d'alcool polyvinylique, montrent une influence très nette des macromolécules sur l'activité de l'ion. Le comportement d'un électrolyte faible comme l'acétate de cuivre est différent.

Minko Balkanski (1) a montré que la surtension limite est beaucoup plus élevée et que l'action des macromolécules est plus compliquée. Nous avons repris ce problème par des procédés cryométriques.

L'acétate de cuivre est purifié par cristallisations successives en évitant l'hydrolyse. On obtient dans le dessiccateur à vide des cristaux monohydratés $(CH_3CO_2)_2$ Cu, H_2O. La cryométrie est faite par la méthode de fusion finissante, la température est prise par une résistance de platine de 100 Ω à 0°, le courant de déséquilibre du pont est dirigé sur un amplificateur à courant continu à vibreurs synchrones qui actionne un enregistreur à plume traceuse. La température cherchée est pointée à 10^{-4} degré près, mais en réalité le chiffre des millièmes est difficilement reproductible, surtout en présence de rhodoviol.

La courbe des abaissements molaires tombe rapidement aux molarités plus petites que 0,02 puis la variation est linéaire avec une faible pente. Si l'on extrapole à l'origine les mesures expérimentales obtenues entre $m = 0,15$ et 0,02 on trouve une courbe qui passe par 3,72. Dans ce domaine de concentrations l'acétate de cuivre serait dissocié en *deux ions* et la pente de la courbe serait imputable aux forces interioniques ou à tout autre cause d'écart à l'idéalité mais pas uniquement à une dissociation d'Arrhénius. Les calculs s'appuyant sur cette hypothèse conduisent, en effet, à une valeur variable de la constante d'équilibre.

Le coefficient moyen d'activité de la molécule a été obtenu par la méthode de Lewis avec planimétrie de l'intégrale $-\int (j/m)\, dm$. Pour les concentrations plus grandes que 0,02, ce coefficient est de l'ordre de 0,25. Un tableau détaillé est donné plus bas.

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1221.

Ces cryométries ont été reprises en préparant les solutions d'acétate avec une solution aqueuse de rhodoviol BS 100 à la concentration en poids de 1 %. La courbe des abaissements molaires est située en entier *au dessus* de la courbe précédente, ce qui signifie une augmentation de l'activité. Au delà de $m = 0{,}02$ le coefficient d'activité est de l'ordre de 0,29.

M. Balkanski émet l'hypothèse d'une hydratation préférentielle du rhodoviol au détriment de l'hydratation des molécules d'acétate. La théorie de Eigen et Wicke fournit le logarithme du rapport des coefficients d'activité des ions hydratés et secs. Mais, établie pour des électrolytes forts où les forces interioniques sont prépondérantes, elle ne s'applique pas ici. On peut cependant se faire une idée de la grandeur du phénomène par le raisonnement suivant : soit une molécule d'acétate entourée d'un cortège de n molécules d'eau. Il y a mn molécules d'eau liées à retirer du solvant. La molarité effective est

$$m' = \frac{m}{1 - 0{,}018\,mn}.$$

L'activité du solvant est telle que

$$m'\,d(\mathrm{Ln}\,a') + 55{,}51\,d(\mathrm{Ln}\,a_1) = 0$$

d'après Gibbs-Duhem.

L'introduction des coefficients moyens d'activité pour trois ions conduit à la relation

$$d(\mathrm{Ln}\,\gamma'_\pm) = d(\mathrm{Ln}\,\gamma_\pm) + \frac{n}{3}\,d(\mathrm{Ln}\,a_1) + d[\mathrm{Ln}\,(1 - 0{,}018\,\mathrm{mn})].$$

L'intégration donne, avec les conditions $\gamma_\pm = \gamma'_\pm = 1$ pour $m = 0$

$$\mathrm{Ln}\,\frac{\gamma'_\pm}{\gamma_\pm} = \frac{n}{3}\,\mathrm{Ln}\,a_1 + \mathrm{Ln}(1 - 0{,}018\,\mathrm{mn}).$$

L'activité du solvant s'obtient par la formule de cryométrie qui devient ici

$$\log_{10} a_1 = -7{,}824\;10^{-3}\,\nu m\,\frac{\left(\dfrac{\theta}{m}\right)}{1{,}86\,\nu}.$$

L'application numérique pour $m = 0{,}1$ $\theta/m = 3{,}42$ $\gamma' = 0{,}176$ et $\gamma = 0{,}209$ donne $n = 59$.

Ainsi, l'acétate de cuivre en solution aqueuse pure serait fortement solvaté, et l'addition de 1 % de rhodoviol enlèverait, en s'hydratant lui-même, une soixantaine de molécules d'eau à chaque molécule d'acétate, à la molarité 0,1.

Nous poursuivons l'étude de l'influence de la concentration en rhodoviol.

Sans rhodoviol :

$10^3 m$...	4,5	9,64	20	41,1	50,9	62,4	72,9	105	146,7
$10^3 \theta$....	20	39,9	72	139	168	204	236	329	448

Avec 1 % rhodoviol :

$10^3 m$...	4,4	9,0	18,6	38,3	48,5	73,8	99
$10^3 \theta$....	4,91	39,9	74,4	136	169	259	336

Coefficient $\gamma_\pm$ avec 1 % rhodoviol et $\gamma'_\pm$ solutions aqueuses pures :

$10^3 m$...	10	20	35	50	75	100	125
$10^3 \gamma_\pm$...	519	402	319	276	236	209	189
$10^3 \gamma'_\pm$...	488	364	282	239	201	176	152

CAPILLARITÉ. — *Adsorption d'une couche d'eau à la surface de l'acide oléique*. Note (*) de MM. **André Brin** et **Roger Merigoux**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'un de nous ([1]) a décrit la condensation, observée au microscope de la vapeur d'eau à la surface libre de l'acide oléique et de l'huile de paraffine contenant des molécules tensio-actives. De telles observations conduisent à admettre qu'une couche d'eau peut être, dans certaines conditions, adsorbée à la surface de l'acide oléique. L'observation se fait dans une chambre de condensation telle qu'elle a été récemment décrite ([2]) : la surface libre de l'acide oléique est mise en contact avec la vapeur d'eau saturante; une légère différence de température, d'ailleurs mesurable, provoque la condensation.

Tout se passe comme si chaque point de la surface libre de l'acide oléique constituait un germe de condensation. On observe en premier lieu une juxtaposition de très fines gouttelettes d'eau grossissant avec le temps (*fig.* 1, 86 X). Ce grossissement est dû à la fois au fait que la condensation se poursuit et au fait que les gouttelettes « crèvent » les unes dans les autres ».

Les gouttelettes d'eau laissent alors entre elles des portions de surface libre d'acide oléique; leur photographie (*fig.* 1) permet de reconstituer leur forme en admettant qu'elles sont limitées par deux calottes sphériques.

La tension superficielle de la calotte extérieure est celle de l'eau qui supporte une couche monomoléculaire saturée d'acide oléique, soit 44 dynes; la tension interfaciale de la calotte inférieure est celle de l'interface eau-acide oléique, soit 12 dynes.

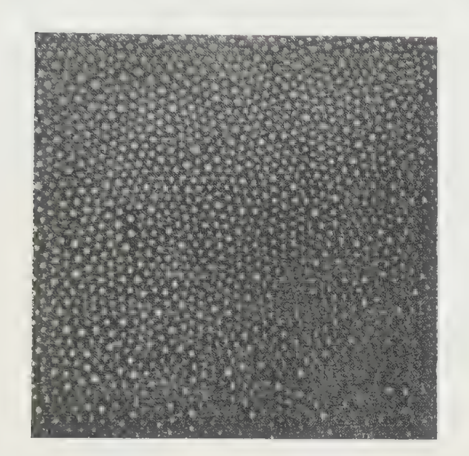
Dans le cas de la figure ci-contre le rapport des deux diamètres qui apparaissent est 1,35; on en déduit par construction graphique et compte tenu de la vision à travers un dioptre sphérique (*fig.* 2) que la tension superficielle

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) R. Merigoux, *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 47; **208**, 1939, p. 1882; *Cahiers de Physique*, **23**, 1944, p. 72.

([2]) A. Brin, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1022.

des plages libres d'acide oléique est 37 dynes, soit 6 dynes de plus que la tension normale. Ces données sont relatives à un écart déterminé des températures et peuvent varier avec cet écart.



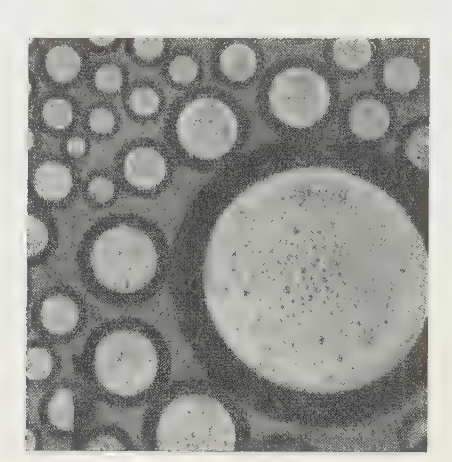


Fig. 1.

Nous proposons pour expliquer cette répartition des tensions, l'hypothèse d'une adsorption d'eau à la surface libre de l'acide oléique; cette eau étant groupée en un ou plusieurs feuillets intercalés entre des feuillets de molécules

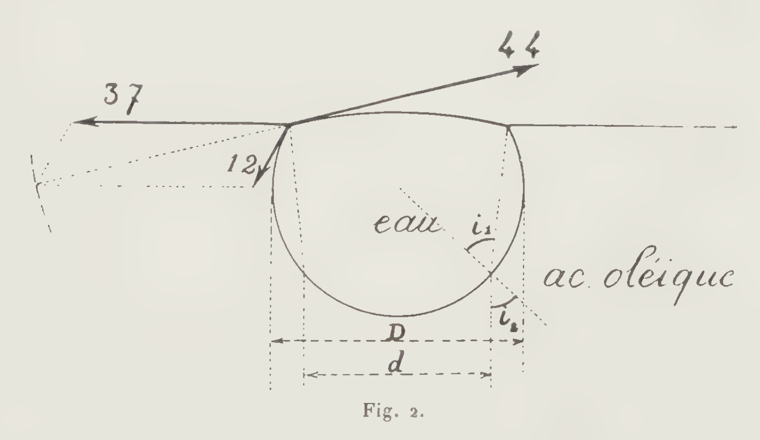


Fig. 2.

d'acide orientées, constituant ainsi un ensemble analogue à une ou plusieurs parois de « bulles de savon » empilées les unes sur les autres.

Cette disposition est en somme le phénomène inverse des « yeux du bouillon » décrit par Devaux [3] et Marcelin [4] : nous sommes ici en présence de lentilles d'eau en équilibre avec une couche d'eau adsorbée.

---

(3) *J. Phys. Rad.*, 5e série, 2, 1912, p. 699.

(4) *Solutions superficielles. Fluides à deux dimensions et stratifications monomoléculaires.* Presses Universitaires de France, 1931.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques.* Note (*) de M. **André Winaver**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente (¹) nous avions décrit nos mesures de biréfringences mécaniques en fonction du temps à contrainte et température constantes. Nous nous proposons ici d'interpréter nos résultats en supposant ces hauts polymères thermoplastiques doués d'une structure à deux phases, dont les effets photoélastiques sont de signes contraires et dont les réactivités sont différentes.

La déformation géométrique élasto-visqueuse $\varepsilon(t)$ de la matière plastique soumise à la contrainte constante σ peut être décrite en fonction du temps t par l'équation (analogie de Voigt)

$$2\varepsilon(t)=\sigma\left[\sum_i \frac{1}{k_i}\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)+\frac{1}{\eta}t\right]. \tag{1}$$

La somme $\sum_i$ correspond à la déformation élastique avec hystérésis. Nous supposerons la distribution des k_i et des τ_i réduite à deux paires de valeurs, k_p et τ_p représentant l'une des phases, k_n et τ_n représentant l'autre. La vitesse d'écoulement est proportionnelle à l'inverse $1/\eta$ de la viscosité. Conformément à la théorie de Neumann que nous avons au préalable vérifiée expérimentalement, les équations de la courbe de fluage de la biréfringence sont donc de la forme

— pendant la partie de l'expérience où l'éprouvette est sous contrainte

$$\beta_1(t)=\beta_p\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_p}}\right)+\beta_n\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_n}}\right)+\frac{K}{\eta}t \tag{2}$$

— et pendant la partie « recovery »

$$\beta_2(t)=\beta_p\left(1-e^{-\frac{\theta}{\tau_p}}\right)e^{-\frac{t}{\tau_p}}+\beta_n\left(1-e^{-\frac{\theta}{\tau_n}}\right)e^{-\frac{t}{\tau_n}}+\frac{K}{\eta}\theta \tag{3}$$

où θ est la durée de la première partie de la mesure, le temps t étant compté dans (3) à partir de l'instant où la contrainte est supprimée.

La somme $\beta_1(t)+\beta_2(t)$ tend, pour t et θ suffisamment grands vers la quantité $2(\beta_p+\beta_n)+K/\eta(t+\theta)$. Ceci suggère d'appliquer à nos résultats expérimentaux la construction graphique de la figure 1, destinée à mettre en évidence la somme $\beta_1(t)+\beta_2(t)$, et qui doit donner dès que t et θ sont assez grands la droite

$$\beta_1(t)+\beta_2(t)=\frac{K}{\eta}t+2(\beta_p+\beta_n)+\frac{K}{\eta}\theta. \tag{3}$$

(*) Séance du 12 avril 1954.

(¹) A. Winaver, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 463.

Nous avons effectivement vérifié que cette construction donnait très remarquablement une droite lorsque les deux parties de l'expérience durent 10 mn chacune. Cette construction graphique permet la mesure de la pente K/η qui est proportionnelle à la vitesse d'écoulement purement visqueux de l'éprouvette, elle permet donc d'obtenir très rapidement cette vitesse sur des échantillons de polymères à l'état solide. La durée θ étant connue, ce procédé donne en outre la biréfringence « idéale » $\beta_p + \beta_n$ qui ne peut être atteinte directement par l'expérience, ce qui était regrettable puisqu'elle doit servir au calcul théorique de la constante photoélastique.

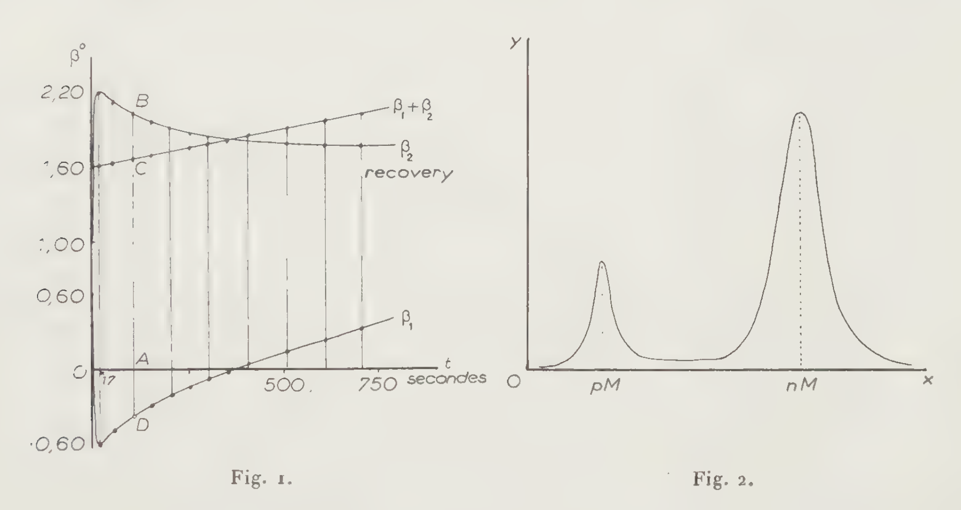


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Polystyrol en extension sous 250 g/mm², à 22° C, éclairé par 0,589 μ. La courbe β_2 est ramenée par translation à l'origine des temps de la courbe 1. Les expériences ont permis de vérifier que la courbe $\beta_1(t) + \beta_2(t)$, $\overline{AC} = \overline{AB} + \overline{AD}$, est une droite à partir de t et θ égaux à 10 mn comme le laissaient prévoir les équations (1) et (2).

Fig. 2. — Fonction de répartition admise pour le degré de polymérisation. y : proportion de molécules de masse moléculaire x.

Supposons chacune des deux phases constituées de macromolécules dont les masses sont voisines des deux valeurs pM et nM (*fig.* 2). On peut admettre que les biréfringences β_p et β_n varient dans les mêmes sens que pM et nM. La pente K/η quant à elle, varie en sens inverse du degré de polymérisation moyen. L'étude des courbes (1), (2), (3) peut donc donner une mesure en valeur relative des degrés de polymérisation sur des échantillons à l'état solide.

L'accord entre les équations (1), (2), (3) et nos expériences antérieures [1] est excellent. Nous y voyons donc une confirmation de l'hypothèse d'une structure à deux phases des hauts polymères thermoplastiques. Nous trouvons bien comme nous le prévoyions β_p et β_n de signes contraires. Par exemple, pour une éprouvette de polystyrol en extension à 22° C sous 250 g/mn² nous avons :

— phase à comportement plastique (molécules faiblement polymérisées)

$$\beta_p = 1^\circ{,}6, \qquad \tau_p = 1160;$$

— phase à comportement élastique (molécules fortement polymérisées)

$$\beta_n = -0^{\circ},002, \qquad \tau_n = 1,5.$$

La construction graphique (3) proposée s'applique d'ailleurs à toutes les mesures de fluage de phénomènes qui obéissent au principe de superposition de Boltzmann et sont décrits par une équation du type (1) et donne toujours une droite. Son intérêt réside dans le fait qu'elle permet de raccourcir la durée de ces mesures. Or des recherches récentes [2] ont précisément montré l'incertitude des résultats d'expériences de fluage de longue durée pour les hauts polymères thermoplastiques.

ÉLECTROCHIMIE. — *Application des mesures du rendement électrochimique à l'étude du mécanisme de l'oxydation et de la réduction dans quelques systèmes réversibles.* Note de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Eugène Darmois.

En interprétant du point de vue de la théorie de R. Audubert [1] les courbes de surtension relatives à quelques systèmes oxydo-réducteurs réversibles (Ce^{+4}/Ce^{+3}, Fe^{+3}/Fe^{+2}, quinone/hydroquinone), l'auteur a montré récemment [2] que l'oxydation et la réduction électrolytiques de ces systèmes se faisaient, pour de faibles densités de courant, par échanges électroniques directs : $Ox + \nu\theta \rightleftharpoons Red$. En ce qui concerne les densités de courant supérieures au palier de diffusion, on peut envisager la possibilité de l'action chimique des atomes, des radicaux ou des molécules formés par la décharge des ions de l'électrolyte support, par exemple $Ox + \nu H \rightarrow Red + \nu H^{+}$ ou $Red + \nu OH \rightarrow Ox + \nu OH^{-}$. Nous verrons que les mesures du rendement électrochimique peuvent fournir d'intéressants renseignements sur le mécanisme des oxydations et des réductions considérées. Ces mesures consistent à faire passer entre deux électrodes de platine poli, séparées par une paroi poreuse, une intensité constante pendant un temps donné et à déterminer la quantité d'oxydant formée dans le compartiment anodique ou celle de réducteur produite à la cathode.

Si, grâce à la présence d'un large excès d'un électrolyte support, la force ionique de la solution peut être considérée comme constante, il est possible d'appliquer aux concentrations l'expression du potentiel d'oxydoréduction :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{(Ox)}{(Red)} = E'_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{(Ox)}{\gamma - (Ox)}, \tag{1}$$

---

[2] G. Fabre, *Indust. des Plast. Mod.*, 4, n° 9, 1952, p. 38 et n° 10, p. 36.

[1] *J. Phys. Rad.*, 8e série, 3, 1942, p. 81.

[2] *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 557, 565 et 573.

avec E'_0 représentant le potentiel normal apparent d'oxydoréduction et γ la concentration globale du système dans le compartiment. Les conditions expérimentales rendant négligeables la migration et la diffusion à travers la paroi poreuse, γ reste très sensiblement constant au cours de l'électrolyse. Désignons par E_i le potentiel initial et par E_f le potentiel final d'équilibre obtenu après le passage d'une quantité d'électricité $Q = It$. En appliquant la formule (1) à l'état initial et à l'état final, on calcule alors le nombre d'équivalentgrammes oxydés

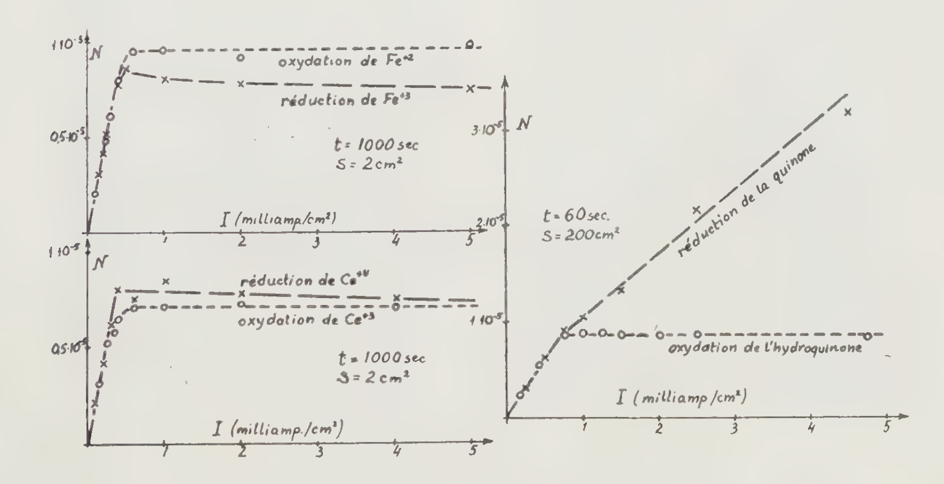
$$(2) \qquad N_{0x} = [(Ox)_f - (Ox)_i]V = \frac{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E'_0)} - e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E'_0)}}{\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_f - E'_0)}\right]\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{RT}(E_i - E'_0)}\right]}\gamma V,$$

V représentant le volume de la solution.

En développant en série les exponentielles de la formule (2), on peut, pour E_i et E_f peu différents de E'_0, se limiter au premier terme de la série, ce qui donne

$$(3) \qquad N_{0x} = \frac{\nu\mathcal{F}}{4RT}\gamma V(E_f - E_i) = \nu\gamma V\frac{E_f - E_i}{0,1008} \quad (\text{à } 20^\circ\text{C}).$$

Il est facile de vérifier que l'erreur résultant de cette dernière approximation est inférieure à 1 % si E_i et E_f sont compris, pour un système monovalent, entre $E'_0 \pm 5\,\text{mV}$; ces limites étant réduites de moitié pour un système bivalent. La précision de mesure du potentiel d'équilibre est, dans le cas des systèmes réversibles examinés, de l'ordre de 0,01 mV, les limites indiquées sont donc suffisamment larges.



Ainsi, les solutions justifiant l'emploi de la formule (3) doivent contenir un grand excès d'électrolyte support et les deux formes du système en concentrations sensiblement égales. Nous avons adopté les conditions suivantes : $(SO_4H_2) = 1$ N et $(Ox) = (Red) < 0,002$ N. Ces mélanges sont préparés par

électrolyse à partir d'une seule substance ([3]). Les solutions sont agitées et maintenues sous azote à 20° C. Toutes les électrodes sont en platine poli. L'une d'elles est placée derrière une paroi poreuse dans un compartiment séparé; deux autres, une petite et une grande, sont utilisées dans le circuit d'électrolyse. Une dernière électrode est réservée exclusivement à mesurer le potentiel d'équilibre qui s'établit presque immédiatement après la coupure du courant, sauf lors de la réduction de la quinone où l'équilibre n'est atteint qu'après une demi-heure environ.

On voit que le nombre d'équivalent-grammes oxydés anodiquement [calculé à l'aide de la formule (3)] est, pour une même durée d'électrolyse, d'abord proportionnel à la densité du courant (le rendement étant de 100 %), puis, à partir du moment où le dégagement d'oxygène commence, il reste sensiblement constant quelle que soit la densité du courant d'électrolyse (avec un rendement décroissant). Pour la réduction les résultats sont semblables, sauf dans le cas du système quinone/hydroquinone où la quantité de quinone réduite ne cesse d'augmenter, même quand cette réduction s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène.

Si l'on remarque que l'apparition des paliers de nos courbes coïncide avec celle des paliers d'intensité des courbes de surtension, on voit que l'hypothèse d'un mécanisme indirect avec l'intervention de l'oxygène ou de l'hydrogène naissants ne se vérifie pas, sauf pour la réduction de la quinone où, toutefois, nous n'avons pas pu déterminer si l'action chimique de l'hydrogène a lieu pendant l'électrolyse ou, au contraire, surtout durant la stabilisation du potentiel.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un nouvel exemple de précipitation discontinue aux contours des grains dans un alliage aluminium-manganèse.* Note (*) de MM. **André Robillard** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Dans la précipitation discontinue aux joints de grains par revenu d'une solution solide sursaturée ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), il y a croissance aux joints de deux phases juxtaposées, l'une riche en métal dissous, l'autre appauvrie jusqu'à la teneur de la solution solide d'équilibre à la température de revenu. Celle-ci moins attaquée par les réactifs apparaît plus claire : d'où le nom de « light phenomenon ».

Nous avons observé un nouvel exemple de précipitation discontinue dans un

---

([3]) E. Lewartowicz, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1580.

(*) Séance du 21 avril 1954.

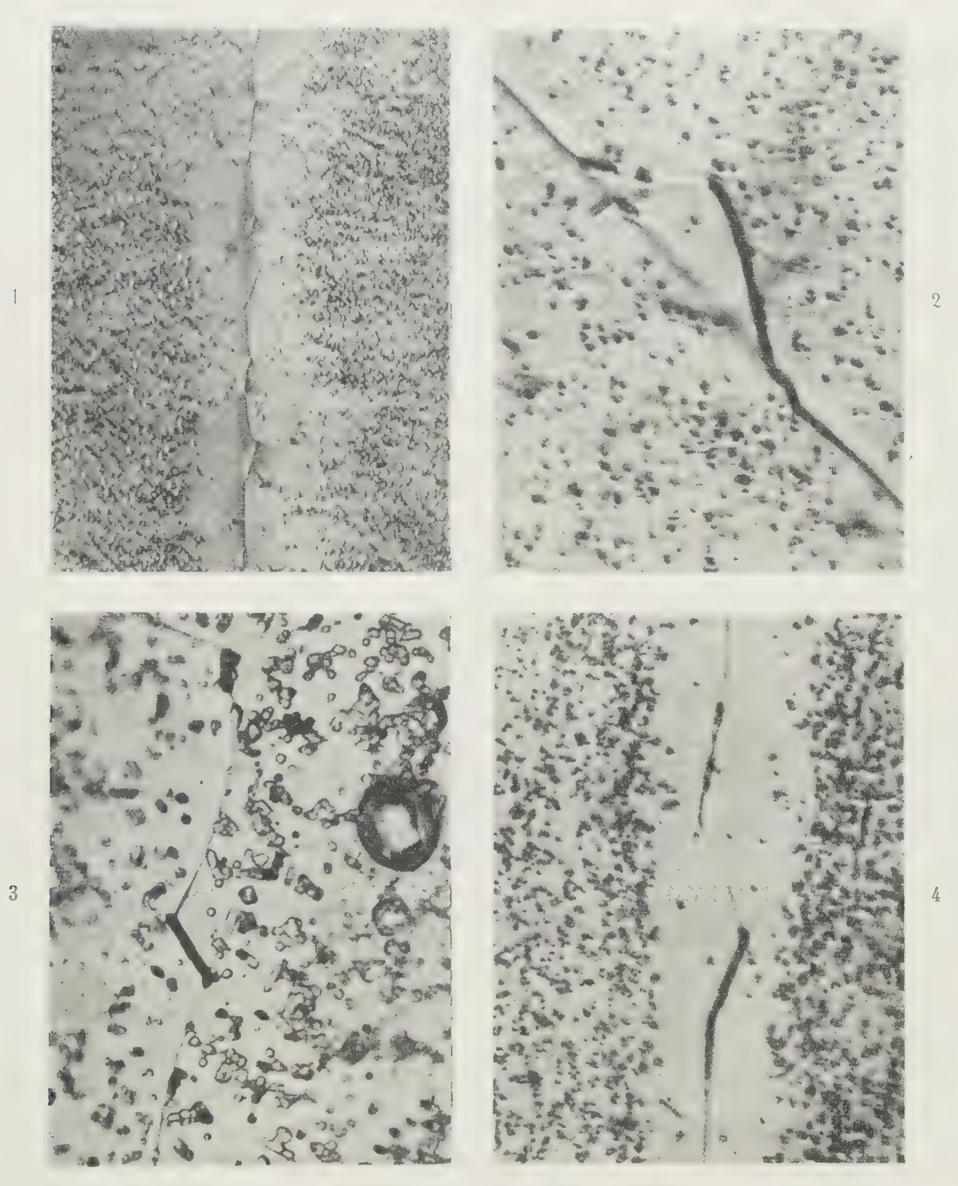
([1]) M. L. V. Gayler, *J. Inst. Metals*, **66**, 1940, p. 72; **70**, 1946, p. 243; **73**, 1947, p. 681.

([2]) E. C. Perrymann et J. C. Blade, *Ibid.*, **77**, 1950, p. 263.

([3]) C. Changarnier et J. Calvet, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 179.

([4]) C. S. Smith, *Trans. Amer. Soc. Met.*, **45**, 1953, p. 533.

alliage Al-Mn à 0,58 % Mn (+ 0,04 % Fe, 0,03 % Si et 0,03 % Cu). Cet alliage, homogénéisé en trois étapes : 50 jours à 530°, 6 jours à 580° et 24 h à 640°, est trempé à l'air puis revenu à 400°, entre 6 et 17 jours. Après polissage électrolytique et attaque par le réactif aux figures de corrosion (⁵), on observe une



Alliage Al—Mn à 0,58 % vieilli 17 jours à 400°.

Fig. 1 : Attaque à l'eau régale fluorée (Gr. = 1000). — Fig. 2 : Attaque à NaOH à 10 % (Gr. = 2000). — Fig. 3 : Attaque au persulfate d'ammonium à 10 % (Gr. = 1200). — Fig. 4 : Attaque à l'eau régale fluorée (Gr. = 1500).

(⁵) P. Lacombe et L. Baujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1; G. Wyon, *Métaux*, 28, 1953, p. 145.

précipitation importante à l'intérieur des cristaux et un liséré de part et d'autre des joints exempt de précipitation par suite de la diffusion du Mn vers la périphérie des cristaux. D'autre part, les joints de grains, sensiblement rectilignes après la trempe, apparaissent après revenu formés par une succession de décrochements. A fort grossissement, chaque décrochement apparaît correspondre à une croissance localisée d'un des cristaux contigus vis-à-vis de son voisin, croissance limitée par la précipitation d'une phase séparée sous la forme d'un bâtonnet plus ou moins rectiligne.

La figure 1 montre des décrochements successifs limités par des bâtonnets parallèles entre eux. Ceci suggère que ces bâtonnets présentent une relation d'orientation cristallographique avec celle du cristal envahi et permet de proposer un mécanisme de formation de ce « light phenomenon ». A partir d'un point du contour de grain enrichi en manganèse, il y a germination de la phase précipitée Al_6Mn et croissance de cette phase, non dans le contour de grain lui-même, mais plutôt parallèlement à un plan du réseau d'un des deux cristaux contigus, *dans le cas où l'orientation relative du joint de grain et du cristal de solution solide est favorable*. La croissance longitudinale du précipité au sein du liséré appauvri en manganèse n'est possible que par drainage du manganèse à partir du joint de grain initial enrichi au début du revenu, drainage qui entraîne le déplacement du joint initial vers l'extrémité du bâtonnet de précipité en voie de croissance (*fig.* 2).

Ce réajustement de la position du joint initial peut avoir aussi comme cause une diminution d'énergie interfaciale provoquée par la relation particulière d'orientation entre le bâtonnet de précipité et le réseau contigu de solution solide.

Ceci paraît confirmé dans le cas où il y a migration du joint de part et d'autre du contour initial, quant à la faveur d'une orientation relative particulière des deux cristaux contigus la croissance du précipité peut avoir lieu à partir du joint dans deux directions opposées à peu près parallèles (*fig.* 3). Enfin, si la croissance du précipité s'effectue à partir de deux points peu éloignés du joint de grains dans l'un et l'autre cristal respectivement, les extrémités des bâtonnets en croissance finissent par être reliés par un contour de grain de longueur minimum (*fig.* 4).

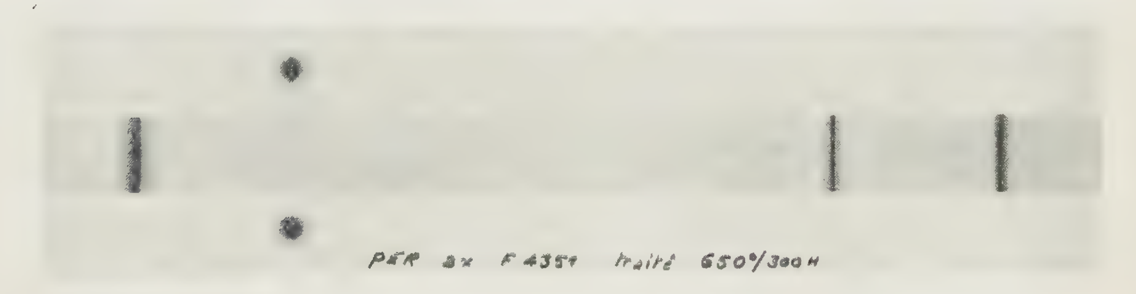
En conclusion, l'apparition du « light phenomenon » manifeste la tendance des joints à adopter un profil d'énergie minimum à la faveur de la précipitation d'une nouvelle phase, ceci n'étant possible que dans un domaine limité de température de revenu où il y a possibilité de cohérence entre la phase précipitée et le réseau de la solution solide.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution de la structure d'un alliage type nickel-chrome* 80-20 *apte au durcissement structural, étudiée aux rayons* X. Note de M. **Jack Manenc**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'analyse cristalline aux rayons X des alliages nickel-chrome aptes au durcissement structural, soumis au revenu après hypertrempe, a permis de constater, par l'apparition de « fantômes », un trouble d'homogénéité de la solution solide antérieur à toute précipitation visible au microscope électronique.

L'étude métallographique des alliages nickel-chrome 80-20 additionnés d'aluminium-titane, met en évidence une évolution structurale progressive durant les revenus de longue durée après hypertrempe, poussés entre 700 et 900° C ([1]), ([2]). En particulier, le microscope électronique montre des particules précipitées, dont la grosseur et le nombre varient avec la température et la durée; et les diagrammes aux rayons X prouvent l'existence d'une phase précipitée, de structure cubique à faces centrées, dont le paramètre excède de 0,008 Å celui de la matrice. D'après les diagrammes d'équilibre ([3]) certains auteurs pensent qu'il s'agit des phases Ni_3Al ([4]) ou $Ni_3(Al, Ti)$.

Mes expériences effectuées au laboratoire de l'O. N. E. R. A. avec le rayonnement Kα du chrome qui n'excite pas la fluorescence des constituants, ont confirmé les observations relatives à la phase nouvelle, lorsque celle-ci est visible au microscope électronique.



En outre, j'ai cherché si les rayons X sont propres à révéler la modification de la structure durant les premiers instants du revenu consécutif à l'hypertrempe, obtenue par immersion dans l'eau après chauffe de 16 h à 1 100° C. Or, avant toute précipitation visible au microscope électronique, j'ai constaté l'existence de « fantômes », c'est-à-dire de raies satellites floues, accompagnant les raies

([1]) J. Poulignier et P. A. Jacquet, *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 541.

([2]) Y. Baillie et J. Poulignier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 181.

([3]) Taylor et Floyd, *J. Inst. Metals*, vol. 81, 1952-1953, p. 451.

([4]) Chang R. Nadheim et N. J. Grant, *Office of Naval Research. Periodic status Report*, n° 2, novembre 1952, février 1953.

de diffraction de la matrice. Ces fantômes sont particulièrement nets lorsque le métal, homogénéisé par chauffage puis hypertrempé, est maintenu 16 h à 700° C; un revenu supplémentaire de 300 h à 650° accroît encore l'intensité de phénomène.

Si le revenu est effectué à 750°, les raies satellites apparaissent après 1 h et leur intensité s'accroît avec le temps; en outre, elles se rapprochent de la raie principale. Au bout de 23 h, leur intensité et leur position sont sensiblement les mêmes qu'après 300 h à 650°. Poursuivant le traitement à 750°, on voit apparaître les raies de la phase précipitée, et ces raies, au bout de 300 h, se différencient de celles de la matrice.

A 850°, l'évolution est accélérée, les satellites ressortent sur le voile du cliché après 10 mn de revenu et, après 300 h, les raies de la phase précipitée sont fines et subsistent seules à côté de celles de la matrice.

L'apparition de raies satellites a déjà été observée dans les alliages ferromagnétiques, en particulier dans l'alliage Cu 10-Ni 7-Fe 3 ([5]), ([6]). Dans ce cas, l'état d'équilibre est caractérisé par la coexistence de deux phases cubiques de mailles très voisines. Au cours du revenu, à partir de l'état de solution solide sursaturée et jusqu'à l'état d'équilibre, il y a deux stades intermédiaires :

a. une structure périodique caractérisée par des raies satellites accompagnant les raies Debye-Scherrer;

b. une structure constituée de deux phases à mailles quadratiques voisines.

Nous pouvons donc penser que, dans l'alliage étudié, nous avons affaire au même phénomène. On peut appliquer la formule établie par V. Daniel et H. Lipson pour évaluer la longueur d'onde Q_a de la structure responsable des satellites

$$Q = \frac{h \operatorname{tg} \theta}{N \, \delta\theta},$$

Q, nombre de mailles correspondant à la longueur d'onde; $N = h^2 + k^2 + l^2$; h, indice de la réflexion dans la direction considérée; θ, angle de Bragg; $\delta\theta$, variation de l'angle θ entre les raies satellites et la raie principale.

On trouve alors pour l'état revenu 300 h à 650°, Q moyen égal à 100, soit des domaines de l'ordre de 175 Å.

Les fantômes apportent un exemple frappant du « trouble d'homogénéité » signalé en 1934 par P. Chevenard ([7]) dans un ferronickel chromé carburé, trouble révélé par un point de Curie étalé de la matrice ferromagétique. Les atomes qui, à l'état dissous, ont une répartition statistique homogène, migrent dans la matrice pour former les précipités correspondant aux phases en équilibre.

Il est intéressant de noter que l'évolution signalée dans les nickel-chrome à

([5]) Daniel, V. et H. Lipson, *Proc. Roy. Soc.*, 181, 1943, p. 368.

([6]) M. F. Hargreaves, *Acta Crystall.*, 4, part. IV, 1951.

([7]) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1144.

durcissement structural et qui existe aussi dans les alliages Cu — Ni — Fe, caractérise peut-être un type d'alliages dont les deux phases en équilibre ont une maille très voisine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions entre l'éthanolamine et les sels de sodium des acides α-halogénés.* Note (*) de MM. **Pierre Vièles** et **Jean Séguin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le monochloracétate de sodium conduit à l'acide éthylolaminodiacétique, la morpholone-2, lactone de l'acide éthylolaminoacétique, n'étant obtenue qu'en quantité infime. L'α-bromopropionate de sodium conduit uniquement à l'acide éthylolaminopropionique.

Nous avons récemment indiqué une méthode de préparation des *morpholones*-3, par action des α-aminoalcools sodés sur les α-haloesters ([1]). Dans l'espoir d'obtenir les *morpholones*-2, du type :

$$HN\begin{matrix} CH_2 - CO \\ \\ R - CH \quad CH_2 \end{matrix}O$$

isomères lactoniques des lactames précédentes, nous avons fait réagir les aminoalcools sur les sels de sodium des acides α-halogénés, en solution aqueuse, et constaté que le produit obtenu dépend, dans ce cas, de la nature de l'acide α-halogéné.

I. *Action du chloracétate de sodium sur l'éthanolamine.* — On obtient, avec un rendement d'environ 50 %, l'acide *éthylolaminodiacétique*, déjà obtenu par A. I. Kiprianov ([2]), par action, dans le chloroforme, du chloracétate d'éthyle sur l'éthanolamine et distillation, mais avec un rendement extrêmement faible ([3]).

En traitant une solution aqueuse demi-saturée de chloracétate de sodium par la quantité théorique d'éthanolamine, on a

$$(I) \qquad 2\,ClCH_2{-}CO_2Na + HOCH_2{-}CH_2NH_2 \rightarrow HOCH_2{-}CH_2{-}N(CH_2{-}CO_2H)_2 + 2\,ClNa.$$

(*) Séance du 12 avril 1954.

([1]) P. Vièles et J. Séguin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1980; *Bull. Soc. Chim.*, fasc. 3, 1953, p. 287-289.

([2]) *Ukrainskii Khem. Zhur.*, 4, 1929, p. 231-240.

([3]) Si, opérant comme Kiprianov, on sépare la couche chloroformique et la soumet à l'hydrolyse chlorhydrique, on isole, après action de l'oxyde d'argent, l'acide éthylolaminodiacétique, avec un rendement analogue à celui donné par le mode opératoire que nous indiquons.

On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le pH se stabilise vers 2,6 (8 h environ). Par concentration, on obtient un mélange cristallin de chlorure de sodium et d'aminoacide, d'où l'on sépare facilement ce dernier grâce à sa grande variation de solubilité avec la température (18,95 % à 100° 2,1 % à 20°). Les eaux mères, traitées à l'ébullition par la baryte saturée, donnent un abondant précipité de sel barytique $C_6H_9O_5NBa$, qui, décomposé par un net excès d'acide sulfurique (30 % environ), nécessaire pour pouvoir éliminer totalement le sulfate de baryum, fournit encore une quantité appréciable d'acide éthylolaminodiacétique. Le produit, purifié par recristallisation dans l'eau bouillante fond à 170-172° (Kiprianov ([2]), indiquait 167-169°).

Analyse. — Trouvé %, C 41.0; H, 6,2; N 7,87: calculé % $C_6H_{11}O_5N$ C 41,24; H, 6,22; N, 7,91.

Les sels neutres, alcalins, de baryum, ainsi que les complexes cuivriques $C_6H_9O_5NCu$, $2OH_2$ et de plomb $C_6H_9O_5NPb$ (séché), ces deux derniers assez solubles dans l'eau sont bien cristallisés ([4]).

Si l'on déshydrate complètement le produit brut de cette réaction, et épuise le résidu au dioxanne bouillant, on provoque, par concentration de cette solution dioxannique une faible cristallisation de *morpholone*-2; F 178°.

Analyse. — Trouvé %, N 13,83; calculé pour $C_4H_7O_2N$, 13,85.

En faisant varier les conditions expérimentales (température, concentration et proportions des réactants), on n'agit que faiblement sur le rendement en morpholone-2 qui reste toujours inférieur à 1 %. Nous avons identifié la morpholone-2 ainsi obtenue en la préparant par déshydratation toluénique, de l'acide éthylolaminoacétique, lui-même obtenu selon A. I. Kiprianov ([5]), à partir de formol, de cyanure de potassium et d'éthanolamine.

Analyse. — N % trouvé 14,10; calculé pour $C_4H_7O_2N$ 13,85.

L'acide éthylolaminoacétique constitue vraisemblablement le stade intermédiaire de la réaction (I), car, en le faisant réagir en milieu aqueux sur le chloracétate de sodium, on obtient encore l'acide éthylolaminodiacétique.

2. *Action de l'α-bromopropionate de sodium sur l'éthanolamine.* — En opérant comme dans (I), on constate que le pH du mélange réactionnel ne s'abaisse jamais au-dessous de 4. Lorsque le pH a atteint cette valeur, on évapore à sec sous pression réduite, estérifie par l'alcool absolu chlorhydrique, ce qui permet d'éliminer complètement le bromure de sodium, chasse l'alcool et hydrolyse le chlorhydrate d'aminoester ainsi obtenu par ébullition de sa solution aqueuse. Après action de l'oxyde d'argent, on isole, avec un rendement de 30 %, l'acide éthylolaminopropionique; F 193-195°, non encore

---

([4]) L'étude physicochimique de l'acide éthylolaminodiacétique fera l'objet d'une prochaine communication.

([5]) *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 2, 1932, p. 585-589.

décrit ([6]).

(II) $CH_3—CHBrCO_2Na + HOCH_2—CH_2NH_2$
$\rightarrow HOCH_2—CH_2—NH—CH(CH_3)—CO_2H + BrNa.$

Cet aminoacide est identique à celui obtenu à partir d'acétaldéhyde, de cyanure de potassium et d'éthanolamine.

Analyses. — *A partir d'α-bromopropionate :* trouvé %, C 44,77; H, 7,68; N, 10,47; calculé % pour $C_5H_{11}O_3N$, C 45,10; H 8,27; N, 10,51. *A partir d'acétaldéhyde :* trouvé %, N 10,47; calculé %, N, 10,51.

En utilisant l'α-chloropropioniate de sodium, on n'obtient encore que l'acide éthylolaminoproprionique, mais avec un moindre rendement. Il semble que, dans ce cas, l'encombrement autour de l'atome d'azote secondaire de l'acide éthylolaminopropionique interdise une nouvelle attaque de l'halogène comme dans la réaction (I).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcools primaires α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Georges Poilane**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chlorobuténol réagit sur les composés organomagnésiens en donnant des alcools primaires α-éthyléniques de configuration *cis*.

On connaît divers procédés pour préparer les alcools primaires α-éthyléniques du type (I); toutefois, en vue d'établir une méthode aussi directe que possible permettant d'obtenir un seul isomère géométrique, nous avons fait réagir les composés organomagnésiens mixtes sur le *chloro-4 butène-2 ol-1* (II); l'atome de chlore de ce dernier, étant de nature allylique, doit posséder une grande réactivité et l'on peut schématiser la formation de l'alcool (I) comme suit :

$$2\,RMgX + \underset{(II)}{ClCH_2.CH{=}CH.CH_2OH}$$
$$\rightarrow RH + MgXCl + R.CH_2.CH{=}CH.CH_2OMgX \rightarrow \underset{(I)}{R.CH_2.CH{=}CH.CH_2OH}$$

C'est là, en somme, une extension du procédé au chloréthanol de V. Grignard ([1]), le chlorobuténol (II) pouvant être considéré comme un vinylogue de $ClCH_2.CH_2OH$.

([6]) La séparation de l'acide éthylolaminopropionique est très simplifiée si l'on fait réagir l'α-bromopropionate d'éthyle sur l'éthanolamine dans le chloroforme comme précédemment ([3]). Le rendement est alors d'environ 55 %.

(*) Séance du 26 avril 1954.

([1]) *Comptes rendus*, **141**, 1905, p. 44.

Il n'est d'ailleurs pas impossible que la réaction débute par la formation de *dihydro-2.5 furanne* (III) lequel, sous l'action d'une deuxième molécule de magnésien, conduirait à l'alcool éthylénique. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse.

La structure de la chaîne carbonée des alcools ainsi préparés a été confirmée en comparant leurs produits d'hydrogénation avec les alcools saturés normaux correspondants; c'est ainsi que l'*heptadiène-2.6 ol-1* (IV), résultant de l'action du chlorure d'allylmagnésium sur le chlorobuténol, fournit par hydrogénation catalytique l'*heptanol-1*; les deux alcools saturés sont identiques, $É_{760}$ 173°, phényluréthanne F 60°. Les alcools obtenus par le nouveau procédé sont donc bien primaires et la réaction se fait sans transposition.

D'autre part, le chlorobuténol est préparé par action du chlorure de thionyle et de pyridine sur le *butène-2 diol-1.4 cis* (V); la configuration *cis* doit être conservée pendant tout le processus et les alcools (I) doivent être, eux aussi, des composés *cis*.

```
H—C—CH₂           H—C—CH₂OH       H—C—CH₂Cl       H—C—CH₂—R
  ||     >O         ||          →    ||         →    ||
H—C—CH₂/          H—C—CH₂OH       H—C—CH₂OH       H—C—CH₂OH
  (III)              (V)                              (VI)
```

$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH{=}CH.CH_2OH$ (IV)

$CH_3.(CH_2)_3.CH_2.CH{=}CH.CH_2OH$ (VII)

Même si l'on passe intermédiairement par le dihydrofuranne (III), la structure *cis* doit être maintenue car l'ouverture du cycle époxydique ne doit pas perturber la configuration de l'enchaînement éthylénique.

On connaît assez peu de paires d'isomères *cis* et *trans* des alcools primaires α-éthyléniques du type (I); cependant Grédy ([2]) et Smets ([3]) ont préparé sous ses deux formes l'*octène-2 ol-1* (VII); Grédy conclut que les propriétés physiques des deux isomères sont très voisines et que la spectrographie Raman permet difficilement de les distinguer.

Nous avons eu recours aux *esters dinitrobenzoïques*, encore non signalés, pour différencier les deux formes géométriques de l'octène-2 ol-1; celui de l'alcool *trans*, préparé selon Grédy, F 60° alors que celui de l'alcool obtenu à partir du chorobuténol et supposé *cis* F 45°. Les deux octénols sont donc bien différents; en outre, Smets a préparé l'octénol *cis* par semihydrogénation de l'octynol correspondant et les constantes qu'il en donne sont très voisines de celles de notre alcool présumé *cis*.

Nous conclurons que les alcools α-éthyléniques primaires, résultant de l'action des composés organomagnésiens sur le chlorobuténol, sont les formes *cis*.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1936, p. 1093.

([3]) *Chem. Abst.*, 1950, p. 8315.

Chloro-4 butène-2 ol-1 C_4H_7OCl (II). — Composé déjà décrit et obtenu par d'autres voies que la nôtre. Liquide, légèrement agressif; $É_3$ 51-52°; d_4^{20} 1,154; n_D^{20} 1,4837; Cl %, calc. 33,3; trouvé 33,8.

Les alcools que nous avons préparés sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Alcools $R.CH_2.CH = CH.CH_2OH$ formes *cis*.		É (° C).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	Rdt %.	F du dinitrobenzoate (° C).
Pentène-2 ol-1		138/760	0,853	1,4360	80	60
Hexène-2 ol-1		158/760			70	52
Heptène-2 ol-1		82–84/20	0,851	1,4442	68	45
Octène-2 ol-1	*trans* de Smets.	74/4	0,8428	1,4446		
	cis de Smets	72/4	0,8488	1,4460		
	cis, C. et P.	88/11	0,850	1,4470	71	45
Méthyl-7 octène-2 ol-1		93-95/10	0,850	1,4495	60	33
Heptadiène-2.6 ol-1		73–76/12	0,873	1,4626	76	
Phényl-4 butène-2 ol-1 (*)		125/11			80	104

(*) Renferme un peu de biphényle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'acide nitrique sur le méthyl-2 butanol-2*. Note (*) de Mme **Jacqueline Vitry-Raymond**, présentée par M. Paul Pascal.

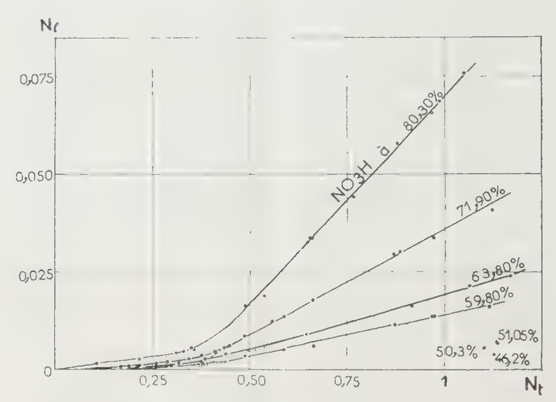
Dans cette Note, consacrée à l'étude de l'action de solutions aqueuses d'acide nitrique sur un alcool tertiaire, on a mis en évidence : l'allure particulière des courbes représentant la limite d'estérification en fonction de la proportion d'acide mise en œuvre, l'apparition en présence d'un excès d'acide de réactions secondaires influant sur cette limite, le rôle prépondérant des molécules « d'acide libre » dans les phénomènes observés.

Technique expérimentale. — Les mélanges étudiés sont préparés en ajoutant une molécule d'alcool dans N_t molécules d'acide nitrique amenées préalablement au degré d'hydratation choisi (la concentration pondérale de ces acides nitriques aqueux est comprise entre 46,20 et 80,30 %). On opère de manière à éviter tout échauffement et toute formation de vapeurs nitreuses. Ces mélanges, de composition déterminée par gravimétrie, sont plongés dans un thermostat, réglé à 20°,8, et soumis à des dosages volumétriques.

Résultats expérimentaux. — *a. Estérification*. — Lorque N_t est compris entre zéro et un nombre voisin de 1 (cette valeur de N_t est une fonction croissante de l'hydratation de l'acide), l'estérification est le seul phénomène observé. A 0°, comme à 20°,8, la limite d'estérification est atteinte très rapidement, en quelques minutes.

En présence d'un grand excès d'alcool, le rendement en ester (rapport de N_e au nombre de moles d'acide pouvant au maximum subir l'estérification) est très faible et peut même pratiquement s'annuler suivant l'hydratation de l'acide

considéré. Il varie peu pour des proportions inférieures à environ 0,3 mole d'acide pour 1 d'alcool. Puis il se met à croître, d'autant plus brusquement que l'acide est plus concentré. Il est remaquable que la partie correspondante des courbes donnant N_e en fonction de N_t soit formée de droites virtuellement concourantes en un point situé sur l'axe des abscisses.



N_t = nombre total de moles d'acide nitrique pour une mole d'alcool.
N_e = nombre de moles d'acide nitrique estérifiées à la limite, à 20°,8.

b. Estérification et réactions secondaires. — Dans les mélanges contenant un excès d'acide (environ 1 à 4 moles pour 1 d'alcool), l'estérification est suivie d'une réaction plus lente aboutissant tout d'abord à la formation du méthyl-2 nitro-3 butanol-2 (A) obtenu par Konowalow [1] et Wieland [2], puis à celle d'un dérivé nitré éthylénique, le méthyl-2 nitro-3 butène-2 (B) obtenu par Haitinger [3] et Wieland [2]. Des essais, faits en présence d'urée, ont montré que l'apparition de ces dérivés nitrés n'est pas due à l'action de vapeurs nitreuses. Le rendement en dérivés nitrés croît en fonction du temps, ainsi qu'avec la proportion et la concentration de l'acide contenu dans les mélanges. Des dosages volumétriques montrent : qu'au bout d'un même temps le rendement en dérivé nitré éthylénique (B) est d'autant plus élevé que la proportion d'acide est plus importante; que pour une même proportion d'acide, ce rendement croît en fonction du temps; que le temps nécessaire pour obtenir une même valeur de ce rendement est d'autant plus long que le mélange est moins riche en acide ou l'acide moins concentré. Le rendement en ester commence à décroître avec le temps avant même que les dérivés nitrés ne soient présents en quantité décelable. A 0°, la formation de dérivés nitrés étant bien plus lente qu'à 20°,8, le phénomène de désestérification est moins intense.

(*) Séance du 21 avril 1954.

(1) *J. Soc. physicochimique Russe*, 33, 1901, p. 48.

(2) Wieland et Rahn, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 54, 1921, p. 1770.

(3) *Monats. Chem.*, 2, 1881, p. 290.

Interprétation des résultats. — L'on sait, grâce aux travaux de J. Chedin ([4]), que les molécules « libres » NO_2OH se trouvent en quantité négligeable dans des solutions de concentration voisine de 50 %, et que leur nombre croît avec la concentration de l'acide. L'hypothèse, émise par J. Chedin à propos de la cellulose, suivant laquelle les molécules NO_2OH interviendraient seules dans l'estérification, expliquerait donc les faibles valeurs de N_l obtenues avec des acides de concentration voisine de 50 %. D'autre part, *en présence d'un grand excès d'alcool*, l'on peut penser qu'il y aurait une solvatation avec liaison de l'hydrogène de l'acide et de l'oxygène de l'alcool. Il en résulterait une diminution du nombre de molécules NO_2OH, et, par suite, de N_l dans la région des courbes où N_t est compris entre 0 et 0,4. En outre, les moles NO_2OH étant en très petit nombre par rapport à N_t, le rendement observé N_l/N_t est obligatoirement très faible. Il est normal de constater la croissance de N_l/N_t avec le nombre total de moles d'acide et ce rapport ne peut évidemment passer par une valeur minimum à l'équimolécularité car la proportion de molécules NO_2OH est bien inférieure à 1/1.

En présence d'un excès d'acide, la formation des dérivés nitrés A et B est en accord avec les études sur la déshydratation du méthyl-2 butanol-2 ([5]) et son mécanisme ([6]), ainsi qu'avec les recherches sur la fixation d'acide nitrique sur les dérivés éthyléniques ([2]). Le temps s'écoulant entre l'apparition de l'ester et celle de A, puis de B, est sous la dépendance du nombre de molécules NO_2OH. Il en est de même du rendement en dérivés nitrés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du biiodure de germanium sur des composés organométalliques.* Note de M. **Gilbert Jacobs**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous avons entrepris une étude du germanium divalent, et examiné en premier lieu la possibilité de préparer des dérivés organiques de cet élément, en faisant réagir le biiodure de germanium avec d'autres dérivés métalloorganiques.

Le premier dérivé essayé est le mercure diéthyle. La réaction est exothermique en solution benzénique. Des quantités considérables de gaz s'échappent. Une analyse au spectrographe de masse indique qu'il s'agit d'éthane avec des quantités minimes de butane. Tout GeI_2 disparaît tandis qu'il se forme un précipité de Hg_2I_2 (identifié par un diagramme de rayon X) et de mercure finement divisé. Après refroidissement $I—Hg—C_2H_5$ cristallise de la solution benzénique.

GeI_2 ne réagit pas avec $Hg(n.C_4H_9)_2$ en milieu de benzène, chloroforme ou

([4]) *J. Chimie physique et physicochimie biologique*, 3, 1952, p. 109.

([5]) Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2970.

([6]) Henne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1649.

tétrachlorure de carbone, tandis qu'il disparaît entièrement avec un excès de $Hg(C_4H_9)_2$ dans l'éther ou l'acétone formant une solution jaune. Lorsque le solvant est évaporé au bain-marie il y a décomposition. Afin d'isoler le dérivé de germanium formé, nous avons employé le mode opératoire suivant :

A une suspension de GeI_2 dans de l'acétone on ajoute un excès de $Hg(n.C_4H_9)_2$ dans une atmosphère inerte, jusqu'à disparition totale du GeI_2. Ensuite, l'acétone est évaporée dans le vide. Il reste une masse solide qui fond entre 100-110°. A partir de 100°, et à une pression de 0,05 mm du $IHgC_4H_9$ se dépose dans le col du ballon de distillation. Puis c'est l'excès de $Hg(n.C_4H_9)_2$ qui distille. Il reste alors un résidu huileux qui contient tout le germanium. Ce résidu a été soumis à une distillation moléculaire. L'analyse du produit ainsi purifié correspond à la formule $(C_4H_9)_2IGe — GeI(C_4H_9)_2$, soit 22,5 % de Ge et 41,2 % d'I. On peut conclure des expériences précédentes que le germanium bivalent réduit le dérivé mercurique, ceci est d'ailleurs confirmé par le dépôt de mercure qui reste après la distillation.

Analyse. — Le composé organique du germanium est détruit par un mélange d'acide nitrique (30 %) et d'acide sulfurique (70 %). Le GeO_2 est dissous dans l'hydroxyde de sodium. Après neutralisation avec l'acide chlorhydrique, on en ajoute un excès et l'on distille $GeCl_4$. Le Ge est dosé par colorimétrie (le réactif employé est le phénylfluorone, la longueur d'onde 5000 Å).

Afin d'éviter l'oxydation du germanium bivalent, nous avons essayé la réaction de substitution avec le lithiuméthyle et le lithiumbutyle dans l'éther sulfurique. LiC_2H_5 réagit difficilement, alors que LiC_4H_9 réagit bien plus facilement. Cependant, la difficulté suivante se présente : il est connu que des dérivés organiques de métaux bivalents du type MR_2 forment avee LiR des complexes du type $MR_2.LiR$, ces complexes étant des corps solides. Le même cas se produit probablement avec Ge $(But)_2$. En effet, après évaporation de l'éther on obtient un mélange solide qui contient tout le germanium. Il n'est pas possible d'extraire le complexe en question par un solvant organique puisque LiI, formé par la réaction, est également soluble dans la plupart des solvants organiques.

Dans la réaction de GeI_2 avec Zn $(n.C_4H_9)_2$ une réduction de Zn $(n.C_4H_2)_2$, n'est pas à craindre. La réaction a été effectuée en milieu benzénique dilué, puisqu'en solution concentrée, l'augmentation de la température est telle que les produits de la réaction primaire se décomposent. Ceci est aussi la raison pour laquelle l'excès de Zn $(C_4H_9)_2$ employé ne peut être éliminé par distillation, même dans le vide très poussé. Lorsqu'on emploie Zn $(iso—C_4H_9)_2$ qui est plus volatil, la décomposition thermique est aussi plus rapide. Des essais d'ultracentrifugation de la solution incolore, obtenue après la réaction, ont démontré qu'elle contient un polymère dont le poids moléculaire varierait entre 20000 et 100000. Des essais d'isolement des dérivés de germanium formés sont en cours.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *L'intensité des rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact avec des « erreurs d'empilement »*. Note de M. **Rudof Gevers**, présentée par M. Charles Mauguin.

Il a été prouvé par Jagodzinski [1] que l'intensité diffuse I des rayons X diffractés par des cristaux à empilement compact présentant des « erreurs d'empilement » est

$$I = CN_3 \mid F \mid^2 \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \frac{1 - x_r^2}{1 - 2x_r \cos A_3 + x_r^2}, \tag{1}$$

où x_r sont les racines d'une équation caractéristique

$$F(x) = \sum_{p=0}^{k} a_p x^{k-p} = 0, \tag{2}$$

tandis que les constantes C_r sont la solution du système

$$\sum_{r=1}^{k} C_r x_r^m = P_m - \frac{1}{3} \qquad (m = 0, 1, \ldots, k-1), \tag{3a}$$

$$\sum_{r=1}^{k} C_r = P_0 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}. \tag{3b}$$

Nous [2] avons déjà remarqué que la somme de (1) peut être calculée sans résoudre (1) et (2) et nous avons donné une formule générale qui exprime (1) en fonction de $a_p (p = 0, 1, \ldots, k)$ et $P_m (m = 0, 1, \ldots, 2k-1)$. Il est pourtant possible de donner des expressions plus simples qui ne nécessitent que la connaissance de $P_m (m = 0, 1, \ldots, k-1)$ et qui, de ce fait, sont beaucoup plus pratiques.

En effet, comme

$$\frac{1 - x^2}{1 - 2x \cos A_3 + x^2} = \frac{1}{1 - x e^{iA_3}} + \frac{1}{1 - x e^{-iA_3}} - 1,$$

on a

$$I = CN_3 \mid F \mid^2 (V + V^* - 1), \quad \text{si} \quad V = \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \frac{1}{1 - x_r e^{iA_3}} = \frac{\sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \prod_{p=1}^{k}{}^{p \neq r} (1 - x_p e^{iA_3})}{\prod_{p=1}^{k} (1 - x_p e^{iA_3})} = \frac{T}{N}.$$

---

[1] *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 208.

[2] R. Gevers, *Natuurwet. Tjdschr.*, 35, 1953, p. 25; *Acta Cryst.*, 1954 (à paraître).

Mais on a

$$V = \prod_{p=1}^{k} (1 - x_p e^{iA_3}) = e^{ikA_3} F(e^{-iA_3}) = \sum_{p=0}^{k} a_p e^{ipA_3},$$

et

$$\prod_{p=1,\, p \neq r}^{k} (1 - x_p e^{iA_3}) = [F(x) : (x - x_r)]_{x = e^{-iA_3}} e^{i(k-1)A_3} = \sum_{p=0}^{k} b_p e^{ipA_3},$$

où

$$b_p = \sum_{m=0}^{p} a_m x_r^{p-m} \qquad (b_k = 0 \text{; règle de Horner}).$$

Donc :

$$T = \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r \sum_{p=0}^{k} e^{ipA_3} \sum_{m=0}^{p} a_m x_r^{p-m} = \sum_{p=0}^{k} e^{ipA_3} \sum_{m=0}^{p} a_m \sum_{r=1}^{k} \frac{3}{2} C_r x_r^{p-m},$$

ou si l'on tient compte de (2) :

(4) $$T = \sum_{p=0}^{k} a'_p e^{ipA_3}, \qquad \text{si} \quad a'_p = \sum_{m=0}^{p} a_m \left(\frac{3}{2} P_{p-m} - \frac{1}{2} \right) \qquad (a'_k = 0)$$

On obtient alors

$$V = \frac{\sum_{p=0}^{k} a'_p e^{ipA_3}}{\sum_{p=0}^{k} a_p e^{ipA_3}}$$

et l'on a donc pour

$$I = CN_3 |F|^2 \left\{ \frac{\sum_{p=0}^{k} a'_p e^{ipA_3}}{\sum_{p=0}^{k} a_p e^{ipA_3}} + \frac{\sum_{q=0}^{k} a'_q e^{-iqA_3}}{\sum_{q=0}^{k} a_q e^{-iqA_3}} - 1 \right\},$$

ou enfin

(5) $$I = CN_3 |F|^2 \frac{A_0 + 2 \sum_{m=1}^{k-1} A_m \cos m A_3}{B_0 + 2 \sum_{m=1}^{k} B_m \cos m A_3}$$

si

(6) $$A_m = \sum_{p=0}^{k-m} a_{p+m} a'_p + a'_{p+m} a_p - a_{p+m} a_p \qquad B_m = \sum_{p=0}^{k-m} a_{p+m} a_p.$$

On sait que A_3 est maximale ou minimale pour $A_3 = 0$ ou π (mod 2π). En tenant compte de (5) et (6) on obtient

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} I(0) &= CN_3 |F|^2 \frac{2\sum_{m=0}^{k-1} a'_m - \sum_{m=0}^{k} a_m}{\sum_{m=0}^{k} a_m} \\ I(\pi) &= CN_3 |F|^2 \frac{2\sum_{m=0}^{k-1} (-1)^m a'_m - \sum_{m=0}^{k} (-1)^m a_m}{\sum_{m=0}^{k} (-1)^m a_m} \end{aligned}\right.$$

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Le système* Co-Cu-O. Note de

MM. **Félix Bertaut** et **Claude Delorme**, présentée par M. Charles Mauguin.

CoO dissout dans sa maille jusqu'à 25 % de CuO avec apparition d'une surstructure Co_3CuO_4, quadratique et instable. La structure de $Cu^{++}Co^{++}O_2^{--}$ est isomorphe de $Cu^{++}Mg^{++}O_2^{--}$. Elle se transforme aux basses températures en $Cu^{+}Co^{+++}O_2^{--}$ ou Co_2O_3, Cu_2O, isostructural de Fe_2O_3, Cu_2O, rhomboédrique.

CuO monoclinique ne dissout que très peu de CoO. Par contre CoO dissout dans son réseau (type NaCl à température ordinaire) jusqu'à 25 % de CuO à 950° C, sans variation sensible de sa maille. Lorsque l'on recuit la solution solide à 825° C et à l'abri de l'air (pour éviter l'oxydation de CoO en Co_3O_4), on constate d'abord un élargissement et ensuite un dédoublement des raies Debye-Scherrer à l'exception des raies (hhh) qui restent fines. Le maximum de dédoublement correspond à une structure quadratique de paramètres $a = 4,32$ Å, $c/a = 0,97$ et de composition Co_3CuO_4.

Le processus d'ordre consiste en une ségrégation selon l'axe [001] de plans alternés *A* et *B*. Les plans *A* contiennent uniquement du Co, les plans *B* des proportions égales de Cu et de Co. Les raies (hhh) restent fines, car la densité d'occupation de Cu et de Co dans ces plans est invariante dans la transformation.

Signalons deux faits remarquables. Alors que le voisinage octaédrique de l'ion Cu^{++} montre généralement [1] une déformation quadratique avec un rapport d'axes c/a supérieur à l'unité, nous avons ici un rapport d'axes inférieur à l'unité. Ensuite la surstucture est instable. Des recuits à des températures inférieures à 800° C produisent la ségrégation de CuO dont les raies apparaissent nettement sur les diagrammes de Debye-Scherrer.

---

[1] A. F. Wells, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 175; L. Weil, F. Bertaut et L. Bochirol, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 208.

Nous avons rencontré les mêmes faits dans l'étude du système $NiO-CuO$ ([2]). Comme dans ce dernier cas l'instabilité peut s'expliquer par des diagrammes d'énergie libre ([2]). L'intervention d'électrons d semble être essentielle dans la formation de la surstructure, car MgO ne forme pas de surstructure quadratique avec CuO.

Du fait de la différence entre les moments magnétiques de Cu et de Co on aurait pu s'attendre à l'apparition d'un ferrimagnétisme ([3]). Les expériences effectuées par R. Pauthenet jusqu'aux températures de l'hydrogène liquide, ont été négatives aussi bien pour $NiO-CuO$ que pour $3\,CoO, CuO$. De cette absence de ferrimagnétisme nous concluons que sur chacun des quatre sous-réseaux les spins sont compensés. En d'autres termes la maille magnétique doit être le double de la maille déterminée aux rayons X comme c'est le cas dans les antiferromagnétiques MnO, FeO, CoO et NiO ([3]), ([4]).

Pour des compositions atomiques supérieures à 25 % de CuO une nouvelle phase commence à paraître dans des préparations faites à 900° C. Sa composition est CuO, CoO. Elle est isomorphe de MgO, CuO, signalée par Rigamonti ([5]), ce qui établit la nature ionique de la substance. Le diagramme de Debye-Scherrer est très riche en raies et nous n'avons pas encore pu préciser la maille.

Lorsque ce produit est recuit en ampoule scellée à 500° C, $CuCoO_2$ se transforme suivant

$$Cu^{++}Co^{++}O_2 \rightarrow Cu^{+}Co^{+++}O_2$$

en Co_2O_3, Cu_2O rhomboédrique [$a = 5{,}95$ Å; $\alpha = 27°42'$; description hexagonale : $a = 2{,}85$ Å; $c = 17{,}16$ Å; groupe d'espace $R\,3m\text{-}D^5_{3d}$; Cu en (000), Co en (1/2, 1/2, 1/2), O en $\pm$ (1/9, 1/9, 1/9)] isostructural de Fe_2O_3, Cu_2O : ($a = 3{,}03$; $c = 17{,}09$) ([6]). Admettant pour rayon ionique de O^{--} 1,32 Å, on trouve que le rayon ionique de Co^{+++} est de 0,58 Å, celui de Fe^{+++} étant de 0,67 Å.

Nos essais de produire un cobaltite de cuivre, Co_2O_3, CuO ont échoué. Il y a toujours eu segrégation en Co_3O_4 et CuO. Le résultat de Holgersson ([7]) qui aurait obtenu ce composé (spinelle) par chauffage des nitrates entre 800 et 850° C paraît donc douteux.

([2]) F. Bertaut et C. Delorme, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 356.

([3]) L. Néel, *Ann. de Phys.*, 3, 1948, p. 137; *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 163.

([4]) C. G. Shull et J. S. Smart, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1256.

([5]) *Atti. Acad. naz. Lincei*, **2**, 1947, p. 446; *Structure Reports* **11**, 1947-1948, p. 487.

([6]) W. Soller et A. J. Thomson, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **10**, 1935, p. 17; *voir* aussi pour l'énergie électrostatique de ce composé C. Delorme et F. Bertaut, *J. de Phys. et Rad.*, **14**, 1953, p. 129.

([7]) *Z. anorg. allg. Chem.*, **183**, 1929, p. 384.

OPTIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Comparaison des spectres d'étincelles de grande longueur dans l'air et du spectre de l'éclair.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Eugène Darmois.

En comparant les spectres des trois phases (pré-décharge, décharge principale, post-lueur), on montre que la post-lueur croît en intensité lorsque la distance disruptive augmente, alors que la pré-décharge et la décharge principale passent par un maximum. En comparant avec l'éclair, on en déduit que les spectres d'éclairs sont principalement les spectres de la post-lueur.

Nous avons étudié ([1]), ([2]), ([3]) les trois spectres correspondant aux trois phases de la décharge entre deux électrodes dont les distances variaient de 17 jusqu'à 155 cm. Bien que les trois spectres obtenus soient différents, ils offrent des caractères communs : ils sont plus riches en raies atomiques qu'en bandes et certaines raies sont présentes dans les trois phases; parmi elles se trouvent des raies assez peu intenses, mais de haute excitation; les raies communes sont les suivantes :

} 3005–3008	O II	} 3408	N II
} 3007	N II	} 3410	O II
3135–3138	O II	3437	N II
		3483–3485 et 3478	N IV
3271–3273	O II	3995	N II
3329–3330–3331	N II	4035–4041–4043	N II
3367	N III	4103–4105	O II

Par contre certaines bandes présentes dans la post-luminescence ne s'observent pas dans la décharge principale; elles appartiennent au deuxième système positif de l'azote : 3805 (0,2); 3895 (3,6); 3943 (2,5); 4417 (3,8); il faut leur ajouter 4278 de N_2^+.

Nous avons signalé ([3]) que la séparation des différentes phases nous avait permis de discerner de nouvelles raies dans le spectre de la décharge principale; ce sont : 4129, O II; 4169, O II; 4906, O II; il s'agit de raies très faibles.

Du point de vue quantitatif, les raies présentes dans la pré-décharge ont une intensité sensiblement proportionnelle à celle des raies correspondantes de la décharge principale, les raies de l'azote semblant favorisées par rapport à celles de l'oxygène. De cette proportionnalité il résulte que la pré-décharge est la plus intense pour des distances disruptives de 50 et 70 cm qui donnent la décharge la plus brillante.

(*) Séance du 21 avril 1954.

(1) A. Vassy, H. Norinder et E. Vassy, *Arkiv för Fysik*, 6, 1953, p. 437.

(2) F. Rimbert et A. Vassy, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1324.

(3) A. Vassy, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1398.

Les choses sont très différentes pour la post-lueur qui *se développe de plus en plus par rapport à la décharge principale* à mesure que la distance et la tension augmentent. On peut noter que les bandes de la post-lueur sont moins intenses du côté de la pointe (négative) que de la sphère; mais elles ont toujours une *intensité comparable à celle des raies*, ou même supérieure, différence importante avec la décharge principale. Il y a donc là deux tendances qui nous permettent de faire la liaison avec le spectre de l'éclair.

Des spectres d'éclairs ont été photographiés par deux méthodes, soit au prisme-objectif, Pickering (4), Fox (5), Israël et Wurm (6) soit avec un spectrographe à fente, Slipher (7), J. Dufay et coll. (8), M. Dufay (9), Petrie (10), José (11), C. F. Knuckles et J. W. Swensson (12). Tous les auteurs ont observé de notables variations du spectre d'un éclair à l'autre et, dans le cas du prisme-objectif, du sommet à la base de l'éclair.

Notons que les auteurs utilisant un prisme-objectif se trouvent dans les mêmes conditions expérimentales que les nôtres lors des mesures en photographie fixe; ils obtiennent un spectre dû surtout à la décharge principale. Par contre avec un spectrographe à fente, la post-lueur n'est pas défavorisée; et c'est ainsi que Dufay a pu voir les bandes du deuxième système positif de l'azote qui sont émises dans la post-lueur, ainsi que les bandes de NO. Pour comparer nos spectres sous haute tension et ceux des éclairs, nous ne devons pas perdre de vue ce mélange de la post-lueur et de la décharge principale dans le spectre de l'éclair.

Nous pouvons noter certaines analogies : variations le long de la décharge, intensités relatives du même ordre de grandeur. Les divergences sensibles concernent les raies des atomes neutres O I et N I, fortes et abondantes dans les éclairs, faibles ou absentes dans la décharge; mais ces raies sont renforcées dans la post-lueur qui croît en intensité quand la distance disruptive augmente, alors que la décharge principale devient moins brillante au delà de 50 cm. De même les raies des atomes deux et trois fois ionisés n'ont pas été observées dans l'éclair; cependant dans l'étincelle nous avons des raies assez fortes de N III et N IV à 3478, 3367, 3354 Å, dont l'absence ne peut s'expliquer par l'absorption de l'ozone formé par l'éclair.

---

(4) E. C. PICKERING, *Astrophys. J.*, **14**, 1901, p. 367.

(5) P. FOX, *Astrophys. J.*, **18**, 1903, p. 294.

(6) H. ISRAËL et K. WURM, *Naturwiss.*, **29**, 1941, p. 778.

(7) V. M. SLIPHER, *Lowell Obs. Bull.*, n° 79, 1917.

(8) J. DUFAY, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 1331; J. DUFAY et TCHENG MAO-LIN, *Ann. Géophys.*, **5**, 1949, p. 137.

(9) M. DUFAY, *Ann. Géophys.*, **5**, 1949, p. 255.

(10) PETRIE et R. SMALL, *Univers. Saskatchewan Scien. Rep.*, n° AR-6.

(11) P. D. JOSE, *J. Géophys. Res.*, **55**, 1950, p. 39.

(12) C. F. KNUCKLES et J. W. SWENSSON, *Ann. Géophys.*, **8**, 1952, p. 333.

En extrapolant nos résultats de laboratoire, on doit s'attendre à ce que des décharges orageuses de grande longueur présentent une post-lueur importante en intensité et en durée; on peut d'ailleurs la voir sur les photographies d'éclairs prises à la chambre de Boys. Nous pensons donc que dans les spectres d'éclairs obtenus jusqu'à ce jour la part de la post-lueur est plus grande que celle de la décharge principale, et qu'il est difficile d'en tirer des conclusions sur l'énergie de la décharge orageuse ou l'état de l'atmosphère.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude des effets, sur les mitoses des cellules végétales, du 1.4 diméthylsulfonoxybutane. Essais de protection par la β-mercaptoéthylamine.* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Le 1.4-diméthylsulfonoxybutane exerce, sur les cellules végétales, une action de même type que les autres composés chimiques radiomimétiques mais qui se singularise par le fait que, même aux doses léthales, la structure du noyau quiescent est très peu altérée. La β-mercaptoéthylamine ne protège pas les plantules de Pois contre l'action de ce corps.

Dans la série des esters disulfoniques répondant à la formule générale $CH_3SO_2O—(CH_2)n—OSO_2CH_3$, le di-(méthylsulfonoxy).1.4 butane, $CH_3—SO_2O—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—OSO_2CH_3$ (*myléran*), reconnu comme possédant l'action inhibitrice la plus marquée vis-à-vis du carcinome de Walker, chez le Rat, et aussi comme provoquant la plus forte diminution du taux sanguin des granulocytes, chez le Rat et chez l'Homme ([1]), a été récemment proposé, comme agent thérapeutique dans les leucémies myéloïdes chroniques ([2]), ([3]).

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur l'action cytotoxique des composés chimiques dits radiomimétiques ([4]), nous avons étudié, selon notre technique habituelle, les modalités de l'action exercée par cette substance sur la division des cellules végétales.

1° *Expériences effectuées sur des plantules de* Pisum sativum *L.* — Des lots de plantules ont été traités pendant 24 h avec des solutions de myléran dans le liquide de Knop au demi, à des concentrations allant de 10^{-2} à 10^{-7}. Vis-a-vis de l'allongement des racines, la concentration de 10^{-7} se montre indifférente;

([1]) L. A. Elson, G. M. Timmis et L. A. Elson, *C. R. du IIe Congrès internat. de Biochimie*, Paris, juillet 1952, p. 468 et 483.

([2]) A. Haddow et G. M. Timmis, *The Lancet*, 31, 1953, p. 207-210.

([3]) D. A. Galton, *The Lancet*, 31, 1953, p. 208; *cf.* également *British J. Radiol.*, 26, 1953, p. 285-290.

([4]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026; *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1605 et 1725.

celles de 10^{-6} et 10^{-5} sont nettement stimulantes (allongements moyens : témoin = 54 % ; 10^{-6} = 76 % ; 10^{-5} = 67 %); celle de 10^{-4} est indifférente et celle de 10^{-3}, inhibitrice (allongement moyen : 29 %). Quant à celle de 10^{-2}, elle exerce presque immédiatement une action léthale.

Au point de vue cytologique, les mitoses sont, dans tous les cas, assez nombreuses. A la concentration de 10^{-5} apparaissent quelques troubles chromosomiques (fragmentations) qui deviennent plus fréquents à 10^{-4} et 10^{-3}. Pour 10^{-3}, on a obtenu, par exemple, dans un méristème, un index mitotique de 70,2 ‰; les proportions des différents stades sont à peu près normales (prophases : 56,5 % ; métaphases : 20,9 % ; anaphases : 6,1 % et télophases : 16,5 %) et des fragmentations chromosomiques se rencontrent dans 13 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases. Enfin, avec la concentration de 10^{-2}, les racines sont mortes et flaccides en quelques heures; cependant, dans leurs méristèmes, les noyaux sont très peu altérés. Les figures mitotiques restent nombreuses mais avec une légère accumulation des métaphases (prophases : 52,2 % ; métaphases : 30,2 % ; anaphases : 2,5 % et télophases : 15,1 %); les troubles chromosomiques deviennent très rares (1,5 %) et le fonctionnement du fuseau ne présente pratiquement pas d'anomalies (trois stathmométaphases en tout pour l'ensemble d'un méristème).

2° *Expériences effectuées sur des bulbes d'*Allium Cepa *L.* — Nous avons suivi, sur ce matériel, l'action exercée par une solution à 10^{-4}. Après 24 h, l'index mitotique est déjà légèrement diminué (40,8 ‰ au lieu de 60,8 ‰, par exemple); les proportions des différents stades sont normales, ainsi que le fonctionnement du fuseau mais les chromosomes sont souvent un peu gonflés, moins intensément colorés et on observe des fragmentations dans 23 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases. Après trois jours, alors que l'allongement des racines est nettement plus faible que chez les témoins, les mitoses deviennent plus rares (379 en tout dans un méristème, 319 dans un autre) mais les proportions des différents stades sont toujours normales ainsi que le fonctionnement fusorial. Il faut attendre 8 jours pour que l'allongement des racines soit presque complètement arrêté; les rares images mitotiques qui persistent sont alors très altérées, avec des chromosomes pâles, étirés et plus ou moins agglutinés.

3° *Essai de protection par la β-mercaptoéthylamine.* — Nous avions montré antérieurement que la β-mercaptoéthylamine, dont on connaît l'effet protecteur vis-à-vis des rayons X, protège également contre l'action toxique des « moutardes azotées » et d'un de leurs dérivés oxydés à l'azote (nitromine); nous avons réalisé des expériences de même type, sur les plantules de *Pisum sativum* L., avec des solutions de myléran à 10^{-2} et à 5.10^{-3} et la β-mercaptoéthylamine à 10^{-3} et 5.10^{-4}. Dans aucune de ces expériences, dont les durées ont varié de 30 mn à 7 h 30, nous n'avons pu atténuer, en présence de β-mercaptoéthylamine, l'action toxique exercée par le myléran.

Conclusion. — Le myléran exerce bien, sur les cellules végétales une action de même type que les autres composés chimiques radiomimétiques, action se manifestant par une disparition progressive des mitoses et par des troubles chromosomiques (fragmentations, agglutinations) chez les mitoses en cours; il est relativement peu toxique et se singularise par le fait que, même aux doses léthales, la structure du noyau quiescent est très peu altérée et ne comporte pas, en particulier, de dilatation nucléolaire. Nous n'avons jamais observé, au cours de nos expériences, d'action mitoclasique et nous n'avons pas pu mettre en évidence d'atténuation de l'action toxique du myléran par la β-mercapto-éthylamine.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition hétérosidique de quelques* Fraxinus (*Oléacées*). Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans d'autres Notes ([1]), j'ai signalé la présence de syringoside chez deux *Fraxinus* dépourvus de fraxoside (*F. juglandifolia* et *F. pistaciæfolia*) et son absence chez deux *Fraxinus* contenant du fraxoside (*F. Ornus* et *F. excelsior*). Le présent travail a pour but d'étendre ces recherches à d'autres espèces pour voir si la répartition des hétérosides présente une relation avec la systématique du genre *Fraxinus*.

Les 26 Frênes examinés se classent comme suit :

1° Section *Ornus* DC. — *F. Ornus* L.; *F. Bungeana* DC.; *F. chinensis* Roxb. var. *rhyncophylla* Hemsl.

2° Section *Fraxinaster* DC. — A. *Sous-section* Sciadanthus Coss. et Dur. *F. xanthoxyloides* DC.; *F. dimorpha* Coss. et Dur.

B. *Sous-section* Melioides Endl. — *F. americana* L.; *F. juglandifolia* Lam.; *F. biltmoreana* Beadle; *F. pennsylvanica* Marsh.; *F. p.* var. *aucubæfolia* Rehd.; *F. Berlandieriana* DC.; *F. velutina* Torr. (*F. pistaciæfolia*); *F. v.* var. *glabra* Rehd.; *F. Touneyi* Britt.; *F. oregona* Nutt.; *F. caroliniana* Mill.

C. *Sous-section* Bumelioides Endl. — *F. quadrangulata* Michx.; *F. nigra* Marsh.; *F. excelsior* L.; *F. e.* var. *diversifolia* Ait.; *F. rotundifolia* Mill.; *F. numidica* Dipp.; *F. angustifolia* Vahl; *F. oxycarpa* Willd.; *F. holotricha* Koehne; *F. Pallisæ* Wilmott ([2]).

Les écorces et feuilles ont été examinées séparément. Les méthodes d'extraction, déjà décrites, restent les mêmes.

Le syringoside a été isolé des écorces des 11 *Fraxinus* Melioides et des deux Sciadanthus, de *F. chinensis* et *F. excelsior*. Les rendements ont atteint

---

([1]) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 604; 234, 1952, p. 1577.

([2]) Ce matériel d'étude m'a été fourni par le Muséum d'Histoire naturelle, les Établissements Vilmorin, l'Arboretum des Barres et l'École d'Horticulture du Breuil.

1 % sec pour *F. americana*, *F. pennsylvanica*, *F. pistaciæfolia*. Par contre, *F. excelsior* s'est montré fort pauvre : le syringoside a d'abord été isolé du Gui qui parasitait ce Frêne, puis après tâtonnements, du Frêne lui-même; il n'a pas été retrouvé dans deux autres pieds de *F. excelsior*.

La présence de fraxoside, æsculoside ou de leurs aglycones a été décelée par la fluorescence des macérations aqueuses dans l'ultraviolet. Celle-ci a été très intense pour les écorces de tous les *Fraxinus* examinés, excepté les Melioides qui presque tous présentent une fluorescence très faible ou nulle.

Ainsi, les Melioides apparaissent comme des *Fraxinus* à syringoside sans fraxoside, les Bumelioides étant plutôt des espèces à fraxoside sans syringoside. Les Sciadanthus seraient intermédiaires entre ces deux groupes.

Certains travaux s'accordent avec ces résultats : Shimada signale la fluorescence de tous les Ornus qu'il a examinés (12 espèces); il a isolé le syringoside des écorces de *F. commemoralis* Koidz. et *F. verecunda* Koidz. qui sont des Fraxinaster non fluorescents ([3]); par leur calice et les dimensions de leurs folioles, ces deux espèces se rangent parmi les Melioides. Cependant plusieurs faits montrent que la distinction entre les Melioides et Bumelioides n'a rien d'absolu : le fraxoside isolé du *F. americana* (Edwards, 1882), le syringoside du *F. excelsior*, la fluorescence du *F. caroliniana*. Shimada remarque l'absence de fluorescence des *F. mandshurica* Rupr. et *F. excelsissima* Koidz. qui sont des Bumelioides voisins de *F. excelsior*; il en déduit à tort que les Fraxinaster se distinguent des Ornus par la non-fluorescence.

Les écorces de *F. quadrangulata* ont fourni du coniféroside (identification : $[\alpha]_D = 66^\circ$; F 185°; coloration violette avec SO_4H_2; hydrolyse comparée avec produit de référence) (Rdt 0,6 % sec, en octobre). Cet hétéroside qui diffère seulement du syringoside par une fonction méthoxylée en moins n'avait pas encore été signalé chez les Oléacées.

En mai, les jeunes tiges de *F. pistaciæfolia* ne fournissent pas de syringoside; en juillet, la cristallisation est minime; en septembre, elle est aussi abondante qu'avec les tiges de deux ans. Ainsi, le syringoside apparaît à l'achèvement de la croissance annuelle, comme chez les *Osmanthus*, *Ligustrum* et *Jasminum* déjà étudiés à ce point de vue ([1]). Il n'a pas été rencontré dans les feuilles des *Fraxinus*; seul, le rachis de *F. oregona* en a fourni une petite quantité en octobre. Cet hétéroside pourrait donc bien avoir un rôle dans la formation de la lignine comme le pense Freudenberg (1952). Le coniféroside, beaucoup plus abondant en octobre qu'en juillet dans le *F. quadrangulata*, souvent rencontré par ailleurs dans des tissus lignifiés, joue sans doute un rôle identique. Peut-être en est-il de même pour les hétérosides coumariques, toujours abondants dans les tiges.

La méthode biochimique appliquée aux extraits déféqués (après séparation

([3]) H. Shimada, *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 63-69 et 498-504.

éventuelle des hétérosides cristallisés) a montré partout la présence d'hétérosides hydrolysables par l'émulsine : indices variables indiquant des mélanges d'hétérosides, parfois coloration rouge due à l'aglycone (déjà signalée pour d'autres Oléacées.

Le mannitol a été isolé de toutes les espèces (écorces et feuilles) : rendements variables, maximum pour *F. quadrangulata*, minimum pour *F. pennsylvanica*. Le saccharose a été isolé de toutes les écorces et de la plupart des feuilles récoltées vers la fin de l'été.

En résumé, le syringoside a été extrait de 15 *Fraxinus*; 11 appartiennent à la sous-section Melioides remarquable par l'absence d'hétérosides fluorescents. Le coniféroside a été isolé du *F. quadrangulata* et le mannitol de toutes les espèces examinées).

PHYSIOLOGIE. — *Évolution de l'activité respiratoire du mésencéphale chez l'embryon de Poulet*. Note (*) de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé

Le mésencéphale de l'embryon de Poulet présente une activité respiratoire constante durant le premier tiers du développement devenant ensuite croissante jusqu'à l'éclosion.

Le cerveau de l'embryon de Poulet manifeste, pour la période de développement allant du 9e jour d'incubation à l'éclosion, un consommation d'oxygène égale à 10 mm³ environ par milligramme de tissu sec et par heure (1). Cette activité respiratoire, globale, est-elle répartie uniformément dans tout le tissu cérébral? Si l'on considère les résultats obtenus sur le cerveau de certains Mammifères (Rat, Chien) nouveau-nés montrant que les variations des métabolismes aérobie et anaérobie sont la résultante des activités métaboliques propres aux différentes régions qui le constituent (2), on est en droit de répondre négativement à cette question. On sait également que les activités métaboliques des diverses couches cellulaires de l'écorce cérébrale et de la moelle épinière sont fort différentes (le cortex ayant une activité de près de 50 % supérieure à celle de la substance blanche médullaire) (3).

D'où, en nous inspirant de certaines suggestions (2), nous nous sommes posé la question suivante : au cours du développement embryonnaire des Vertébrés, chacune des cinq parties constituant l'encéphale n'offre-t-elle pas une évolution métabolique distincte tant quantitativement que, peut-être,

---

(*) Séance du 26 avril 1954.

(1) A. L. Romanoff, *J. Exptl. Zool.*, 93, 1943, p. 1.

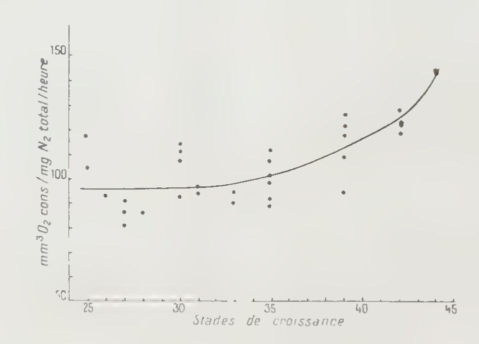
(2) H. E. Himwich, *Biochim. et Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 118.

(3) J. Snyder, L. G. Abood et R. W. Gerard, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 151.

qualitativement, et, cette évolution ne reflète-t-elle pas la position occupée par chacune de ces parties dans la hiérarchie fonctionnelle des centres nerveux de l'organisme adulte?

De plus, les résultats obtenus sur le cortex cérébral de l'embryon de Cobaye et du Rat nouveau-né [4] nous permettraient d'envisager une liaison entre cette évolution métabolique et l'évolution de l'activité bioélectrique dans les différentes parties encéphaliques embryonnaires.

Nous nous proposons d'aborder ce problème sur l'encéphale de l'embryon de Poulet en tentant d'établir tout d'abord l'évolution comparative de la consommation d'oxygène de chacune des cinq parties qui le constituent. Les premières recherches faisant l'objet de cette Note sont effectuées sur le mésencéphale.



Les embryons appartiennent à la race Light-Sussex. Le développement est apprécié morphologiquement et rapporté aux stades bien définis par Hamburger et Hamilton [5]. Les expériences s'échelonnent du stade 25 (4 jours et demi) au stade 44 (veille de l'éclosion). On sait que le stade 25 correspond, d'une part à un développement important des connexions nerveuses dans les centres encéphaliques, notamment en ce qui concerne les voies optique et olfactive [6], d'autre part à un développement précoce de la vascularisation interne dans le mésencéphale [7],

Nous avons utilisé l'instrumentation préconisée pour le prélèvement des organes embryonnaires mis en culture [8]. Les lobes mésencéphaliques disséqués rapidement dans le liquide inorganique tamponné (pH 7,6) de Spratt [9] sont libérés de leurs enveloppes ectodermiques et mésenchymateuses.

---

(4) L. B. Flexner, *Harvey Lect.*, 47, 1953, p. 156; S. M. Crain, *Proc. Soc. Explt. Biol. Med.*, 81, 1952, p. 49.

(5) *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49.

(6) W. F. Windle et M. F. Austin, *J. Comp. Neurol.*, 63, 1936, p. 431.

(7) F. Sato, *Igaku to Seitbutsugaku*, 11, 1947, p. 157 (analysé dans *Physiol. Rev.*, 32, Suppl. n° 1, 1952, p. 305).

(8) E. Wolff et K. Haffen, *J. Exptl. Zool.*, 119, 1952, p. 381.

(9) *Biol. Bull.*, 99, 1950, p. 120.

Jusqu'au stade 35, ils sont utilisés sans aucune préparation spéciale, mais pour les stades postérieurs ils sont soumis à la technique d'aplatissement de Romanoff ([1]), la limite étant de 0,20 mm donc d'épaisseur convenable pour une diffusion normale de l'oxygène ([10]). La consommation d'oxygène est évaluée par la méthode manométrique de Warburg ([10]), en utilisant le liquide inorganique tamponné de Spratt additionné de glucose (10^{-3} M), en opérant en atmosphère d'oxygène pur et à la température de $+ 38°C$ ($\pm 0°,02$). En fin d'expérience les tissus, lavés à l'eau bidistillée, sont recueillis par centrifugation (5 000 t/mn), minéralisés ([11]) et l'azote total est déterminé par la méthode du micro-Kjeldahl ([12]).

La consommation d'oxygène (exprimée en millimètres cubes) rapportée à 1 mg d'azote total tissulaire pendant 1 h ($Q_{O_2}^{(N)}$) est représentée dans le graphique en fonction du stade morphologique de croissance. Du stade 25 (4 jours et demi) au stade 30 (6 jours et demi) environ cette consommation d'oxygène est constante, $Q_{O_2}^{(N)} = 95$ environ, puis ensuite il apparaît une rapide augmentation de la respiration jusqu'au stade 44 avec $Q_{O_2}^{(N)} = 142$ environ.

Ainsi l'activité du métabolisme aérobie global rapportée à l'azote tissulaire dans le tissu mésencéphalique montre une évolution en deux phases nettement distinctes. C'est dans le but de relier cette évolution diphasique aux remaniements d'ordre cellulaire qu'un de nos collaborateurs poursuit actuellement une étude sur l'évolution quantitative de l'acide désoxyribonucléique dans ce même tissu.

CYTOLOGIE. — *Sur la présence d'un appareil parabasal dans les cellules flagellées des bras du Brachiopode*, Terebratulina caput serpentis L. Note de Mlles **Odette Tuzet** et **Simone Sanchez**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence d'un appareil de Golgi, identique à l'appareil parabasal des Flagellés, a déjà été signalée dans quelques cellules flagellées de Métazoaires.

Le cas le plus frappant est celui des choanocytes des Éponges, où l'appareil de Golgi est toujours représenté par un parabasal en relation étroite avec le blépharoplaste d'où naît le flagelle (O. Duboscq et O. Tuzet, 1934) ([1]).

Dans la thyroïde de *Mustelus canis*, les cellules flagellées ont aussi leur appareil de Golgi en relation étroite avec le blépharoplaste. (E. V. Cowdry, 1921) ([2]).

([10]) W. W. Umbreit, R. H. Burris et J. F. Stauffer, *Manometric Techniques and Tissue Metabolism*, Minneapolis, 1949, 1 vol.

([11]) J. Needham et E. J. Boell, *Biochem. J.*, 33, 1939, p. 149.

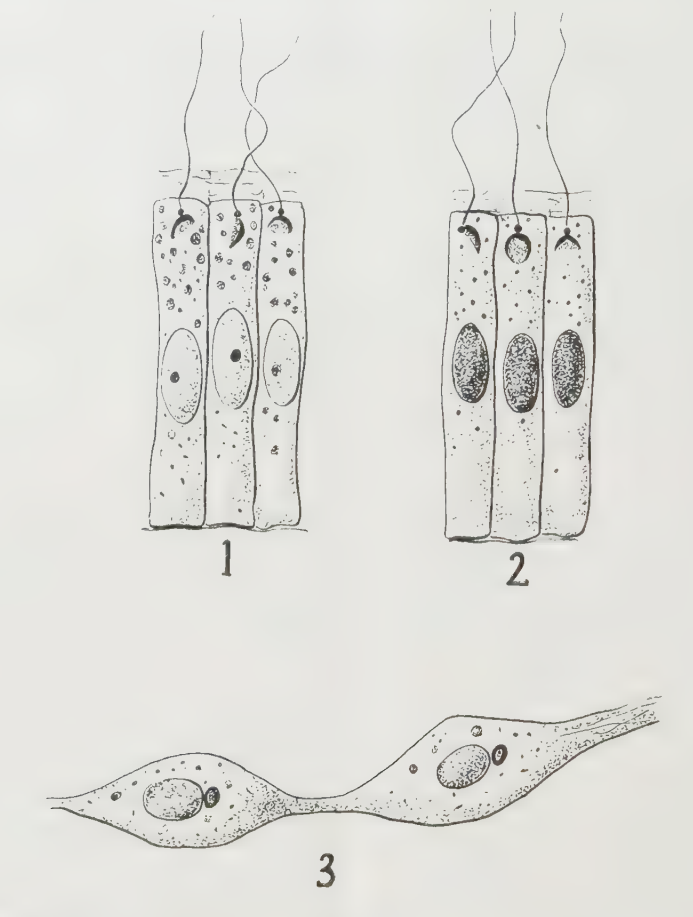
([12]) J. Gayet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 123.

([1]) *Arch. Zool. Exp.*, 79, 1937.

([2]) *Anat. Rec.*, 22, 1921.

Il en est de même dans les cellules flagellées des blastules de l'Oursin (R. Hovasse, 1935) ([3]).

Les bras de la *Terebratulina caput serpentis* sont tapissés extérieurement d'un épithélium cilié fait de cellules longues et étroites. Dès 1892, F. Blochmann ([4]) avait signalé, au dessous de la cuticule de cet épithélium, de petits corpuscules sombres, mais il ne dit pas qu'ils sont à la base des flagelles. En effet, s'il dessine le corpuscule à la base du flagelle dans la figure 68 *b*, et sur une seule des deux cellules, dans toutes les autres, ils sont sur le côté de la cellule.



Cet épithélium est tapissé à sa surface externe par une mince couche de soutien cuticulaire que traversent les flagelles.

Sur des coupes de bras de *Terebratulina caput serpentis* fixées au Hischler G et colorées à l'hématoxyline ferrique, ou imprégnées à l'argent par la méthode modifiée d'Acchucaro, nous avons observé, dans les cellules flagellées, un

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, **118**, 1935.

([4]) G. Fischer, Iéna, 1892.

appareil parabasal en connexion avec le blépharoplaste situé à la base du flagelle. Ce parabasal, qui a la structure classique du dictyosome en forme de croissant ou hémisphérique, avec substance chromophile externe et substance chromophobe interne, peut être appendu au blépharoplaste par l'une de ses extrémités, ou bien appliqué contre celui-ci par la partie moyenne de sa substance chromophile (*fig.* 1 et 2). Nous retrouvons ici les deux positions sous lesquelles peuvent s'observer les parabasaux des choanocytes des Éponges.

Les cellules du syncytium mésenchymateux des bras montrent un appareil de Golgi sous forme de dictyosomes sphéruleux accolés au noyau (*fig.* 3), image qui rappelle la position des dictyosomes dans les cellules du mésenchyme de l'Éponge calcaire *Grantia compressa* par exemple. (O. Dubosq et O. Tuzet 1937) ([5]).

L'étude cytologique des bras de *Terebratulina caput serpentis* apporte une nouvelle preuve de l'identité de l'appareil parabasal et des dictyosomes constituant l'appareil de Golgi.

Dans les cellules mésenchymateuses, l'appareil de Golgi est un dictyosome appliqué contre la membrane nucléaire; dans les cellules flagellées, il est sous forme de parabasal, et ce parabasal représente tout l'appareil de Golgi de la cellule.

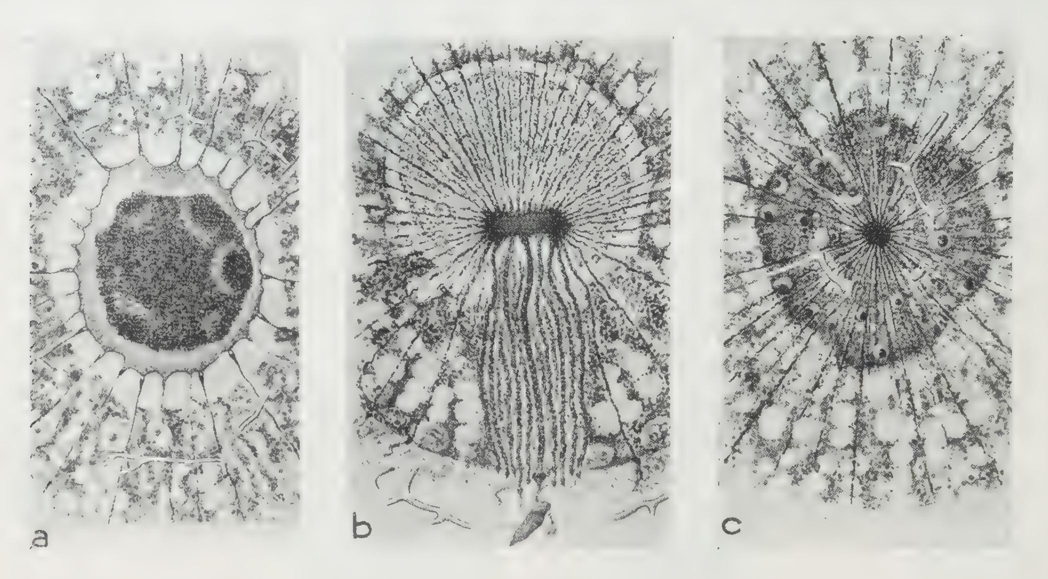
PROTISTOLOGIE. — *Sur l'existence d'axopodes et d'un complexe centroplastique chez les Radiolaires.* Note de M. **André Hollande** et Mlle **Monique Enjumet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il est admis classiquement que tous les Radiolaires sont dépourvus d'axopodes. Seuls les Acanthaires, les Héliozoaires et certains Flagellés (Hélioflagellés, diverses Chrysomonadines) possèderaient de tels organites. En fait, les recherches que nous poursuivons sur les Sphaerellaires nous ont révélé qu'à côté des filopodes existe chez ces Protistes, un système axopodique des plus nets.

L'origine et la disposition des axopodes varient selon les cas, comme cela s'observe chez les Héliozoaires. Parfois (*Haliomma* Hkl., *fig.* C), *Spongopila* Hkl., *Cenellipsis* Hkl. (*fig.* B), *Hexacontium* Hkl., *Rizoplegma* Hkl.), ils rayonnent à partir d'un axoplaste (centroplaste auct.) intranucléaire. Plus souvent, ils dépendent de corpuscules disposés à la périphérie du noyau immédiatement sous la membrane nucléaire (*Heliosphaera* Hkl., *Acanthosphaera* Hkl., *Cladococcus* Hkl., *Diplosphaera* Hkl., *Actinomma* Hkl. *fig.* A), *Arachnosphaera* Hkl., *Centrocubus* Hkl., *Lychnosphaera* Hkl., etc.). Dans d'autres cas enfin, les axopodes semblent (?) se terminer librement dans l'endoplasme (*Plegmosphaera* Hck., *Spongosphaera* Hck.). D'une façon générale, l'axoplaste, sphérique ou

([5]) *Arch. Zool. Exp.*, 79.

légèrement étiré en haltère, occupe le centre du noyau (*Haliomma*), mais chez les *Prunoidae* du genre *Cenellipsis*, il est excentrique ; sa taille est alors considérable, sa forme celle d'un anneau aplati.



A. *Actinomma sp.* : noyau avec axopodes insérés sur sa membrane; B. *Cenellipsis sp.* : axoplaste excentrique, axopodes rayonnants et « podocône » aboutissant à un champ polaire de fusules; C. *Haliomma sp.* : noyau avec axoplaste, fragments de la coque siliceuse.

Chez *Haliomma* et *Spongopila*, les axopodes divergent tous régulièrement à partir de l'axoplaste ; en coupe équatoriale, ils se disposent comme les rayons d'une roue. Chez *Hexacontium*, *Rhizoplegma*, *Cenellipsis*, certains d'entre eux, généralement plus développés, se groupent en un faisceau qui baigne dans un endoplasme sidérophile. La symétrie centrique fait alors place à une symétrie radiaire. Il est curieux de constater que des faits de même ordre s'observent chez certains Héliozoaires sessiles (*Cienkowskya* Schaudinn), le faisceau d'axopodes pénétrant alors dans le pédoncule fixateur. Une origine des Radiolaires à symétrie radiaire à partir de formes ancestrales fixées n'est peut-être pas à écarter.

La membrane capsulaire chez les Sphærellaires est toujours très ténue. Les seuls pertuis dont elle soit perforée sont ceux par lesquels s'engagent les axopodes dans l'ectoplasme. Au niveau de chaque orifice se développe un court mamelon épaissi, éosinophile, dont les dimensions sont fonction du calibre du filament axopodique. La morphologie de ces mamelons, de ces fusules, est caractéristique d'un genre, voire d'une espèce déterminée. Chez les Sphærellaires à symétrie radiaire, un grand nombre de fusules de forte taille, se groupent en un champ polaire auquel aboutit le faisceau d'axopodes. C'est ce champ polaire qui persiste seul chez les Nassellaires. Nous montrerons que la

base du podocône chez ces Radiolaires correspond, en fait, à un centroplaste extra-nucléaire (*Cystidium* par exemple).

L'existence d'axopodes chez les Sphærellaires et les Nassellaires montre les rapports phylogénétiques étroits qui unissent ces Radiolaires aux Héliozoaires et aux Acanthaires([1]). Elle justifie la réunion de ces trois classes dans la superclasse des Actinopodes (Deflandre et P.-P. Grassé, 1953).

Par ailleurs, en prenant comme critères taxonomiques non plus uniquement la morphologie du squelette, mais aussi la disposition du système axopodique, la structure du noyau et de la capsule centrale, la répartition et la nature des inclusions ecto- et endoplasmiques, l'arbitraire de la classification des Sphærellaires telle que l'a proposée Haeckel devient évident. L'étude cytologique comparée des *Astrosphærinæ*, *Cubosphærinæ*, *Staurosphærinæ*, *Liosphærinæ*..., permettra peut-être d'élaborer une nouvelle systématique répondant aux exigences de la phylogénie, sans cependant nuire aux commodités de la détermination des formes actuelles et fossiles.

BACTÉRIOLOGIE. — *Propriétés bactériostatiques et tensioactives de certains composés cationiques.* Note de Mlle **Élise Zissmann**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Pour quatre termes d'une série homologue de composés cationiques

$$[(R(CH_3)_2—N—CH_2CH_2OH)X^-]$$

en solution aqueuse, on détermine les concentrations bactériostatiques vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*; par ailleurs on étudie les tensions superficielles de ces solutions. Aux concentrations bactériostatiques correspondent pour les quatre termes des abaissements de tension du même ordre de grandeur.

H. Hornung ([1]), le premier, a signalé que le chlorure d'alcoyl-diméthyl-benzyl-ammonium abaissait la tension superficielle des solutions aqueuses. Plusieurs auteurs ont ensuite constaté que de nombreux composés cationiques antiseptiques possédaient cette propriété. Certains ([2]) ont voulu y voir la condition primordiale de leur activité antimicrobienne, d'autres, ([3]), ([4]), ([5]), ne la jugent pas décisive ou, en tout cas, n'intervenant pas seule dans le pouvoir antimicrobien de ces composés.

([1]) Chez divers Acanthaires nous avons réussi à démontrer l'existence d'un centroplaste donnant insertion aux axopodes.

([1]) *Deut. Med. Wochschr.*, **62**, 1936, p. 1006.

([2]) A. Albert, *J. Bacteriol.*, **49**, 1945, p. 277.

([3]) L. Gershenfeld et V. E. Milanick *Amer. J. Pharm.* **113**, 1941, p. 306.

([4]) E. T. Valko et A. S. J. du Bois, *Bacteriol.*, **47**, 1944, p. 15.

([5]) D. G. Dervichian, *Ann., Inst., Pasteur*, **78**, 1950, p. 609.

Dans un travail antérieur ([6]), nous avons constaté que les sels d'ammonium quaternaire de formule générale

$$[R-(CH_3)_2-N-CH_2CH_2OH]X^-,$$

pour lesquels le radical R est successivement égal à C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, étaient doués de propriétés antimicrobiennes.

Nous nous proposons d'étudier l'activité de surface de ces composés et d'examiner s'il existe un rapport entre cette activité et leur pouvoir antiseptique.

Leur activité bactériostatique vis-à-vis du *St. aureus* a été déterminée par la méthode de S. Lambin ([7]).

Dans une série de tubes stériles contenant chacun 2,5 cm³ d'eau peptonée salée à double concentration, à pH 7,2, on introduit successivement : 1° 0,25 cm³ d'une suspension microbienne en eau distillée contenant 10 millions de germes par cm³ prélevés à partir d'une culture âgée de 24 h; 2° des dilutions croissantes du composé cationique; on complète à 5 cm³ avec de l'eau distillée stérile. On porte l'étuve à 37°. Après 48 h, on note la dose d'antiseptique contenue dans le dernier tube qui a cultivé et celle contenue dans le premier tube resté stérile. La moyenne des deux chiffres donne la dose bactériostatique; on la rapporte au litre.

Le résultat de ces expériences a fourni pour les sels étudiés les concentrations actives suivantes :

	Concentration	
	g/cm³.	moles/cm³.
Le sel en C_7 est actif à	1/300	$1,05.10^{-5}$
» C_{10} »	1/6600	$4,9.10^{-7}$
» C_{12} »	1/55000	$5,4.10^{-8}$
» C_{16} »	$1/2.10^6$	$1,3.10^{-9}$

D'autre part, l'adsorption de ces ammoniums quaternaires à la surface libre de leurs solutions aqueuses à diverses concentrations a été étudiée (au laboratoire de M. Guastalla) par la technique de la lame mouillable. Les produits étudiés ayant la propriété de démouiller le platine dépoli, on a utilisé des lames de mica dépoli moins démouillable. Une incertitude d'appréciation subsiste dans un étroit domaine de concentrations (figuré en pointillé sur la figure 1). Toutefois, un travail effectué sur le composé en C_{10} par une méthode différente ([8]) a montré que dans ce domaine l'allure de la courbe ne change pas.

Ces mesures mettent en évidence une grande tensioactivité des corps étudiés.

([6]) Travaux non publiés.

([7]) *Thèse Doctorat ès Sciences*, Masson, Paris, 1933.

([8]) C. Paparoditis et J. Guastalla, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 977.

On remarquera qu'aux concentrations bactériostatiques, l'abaissement de la tension superficielle est du même ordre de grandeur (environ 16 à 19 dynes/cm) pour les 4 composés (*fig.* 1). Enfin, si l'on porte en abscisses les longueurs des chaînes hydrocarbonées et en ordonnées les logarithmes des concentrations

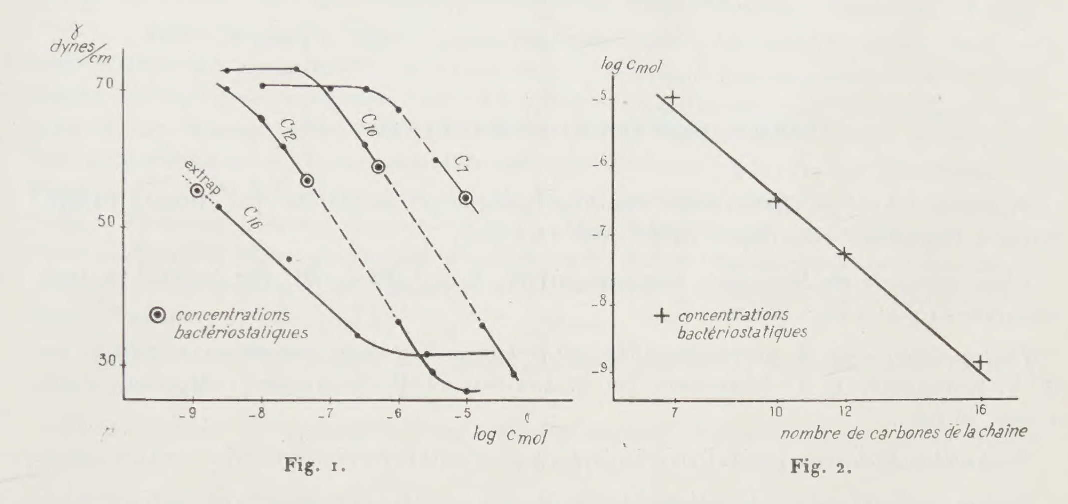


Fig. 1.

Fig. 2.

molaires bactériostatiques, les 4 points obtenus s'alignent approximativement sur une droite (*fig.* 2). D'après la pente de cette droite, la concentration bactériostatique est diminuée dans un rapport de 2,7/1 chaque fois que la longueur de la chaîne augmente d'un CH_2. Ce coefficient est à rapprocher du coefficient de Traube qui régit l'abaissement de la tension superficielle des solutions de corps tensioactifs.

Mais ce parallélisme ne signifie pas *a priori* qu'on puisse faire intervenir avec certitude le phénomène d'adsorption proprement dit dans le processus de l'inhibition bactérienne (il peut s'agir de deux manifestations distinctes régies par des lois analogues).

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1954.

Nutrition tissulaire. Respiration diaphragmatique et circulation, par NICOLAS TÁPTÀS. Paris, L'Expansion scientifique, 1954; 1 vol. 18,5 cm.

Flore générale de Belgique. Spermatophytes. Vol. I. Fasc. III, par ANDRÉ LAWALREE. Bruxelles, 1954; 1 fasc. 25 cm.

Piatœ dopolnenie K *pervomâu isdaniou obchego Kataloga peremennyk zvezd*, par B. V. KOUKARKIN, P. P. PARENAGO, YOU I. EFREMOV et P. N. KOLOPOV. Moscou, 1953; 1 fasc. 26 cm.

Techniskàs Kulturas, par J. PEIVE. Riga, Latvijas Valsts Izdevnieciba, 1952; 1 vol. 22,5 cm.

Station centrale suisse de météorologie. Zurich, 1953. *L'anémomètre anti-givre de l'Observatoire du Saentis à* 2500 m, par JEAN LUGEON. Extrait du *Bulletin technique de la Suisse romande*, n° du 16 mai 1953. Lausanne, Édition de la Société du Bulletin de la Suisse romande, 1953; 1 fasc. 29,5 cm.

Province de Québec. Ministère des Mines. *Étude chimique des tourbes de Québec*. II. *Tourbière de Lac-à-la-Tortue, comté de Laviolette*. III. *Tourbière de Lanonaie, comtés de Berthier et de Joliette*. IV. *Tourbière de Farnham, comtés de Missisquoi et d'Iberville*. V. *Tourbière de Rivière-du-Loup, comté de Rivière-du-Loup*, par G. RISI, C. E. BRUNETTE, D. SPENCE et H. GIRARD. Québec, 1953; 2 fasc. 27 cm.

Sur un spinelle titanifère, de formule $TiFe_2O_4$, *provenant du lac de la Blache, comté du Saguenay*, par J.-P. GIRAULT; 1 fasc. 23 cm.

Arcs melts of titanium-Rieh Alloys, by G. WELTER, A. CHOQUET and F. CLAISSE. Reprinted from *Canadian mining journal*, march 1953; 1 fasc. 28,5 cm.

Die grösse der globalstrahlung verschieden orientierter flächen, von FL. AMBROSETTI und J. C. THAMS. Milano, Geofisico pura e applicata. Vol. XXVI, S. 198-210, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Erfahrung mit einem neuen ueberzug der lamellen des bimetallaktinographen Fuess-Robitzsch, von J. C. THAMS. Milano, Geofisica pura e applicata. Vol. XXIV, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Leçon à tirer d'une nuit de gel, par BERNARD PRIMAULT. Communication de la Station centrale suisse de météorologie, in *Rev. rom. d'Agric., Vitic., Arboric.*, 9(10) : 81-82; 1 fasc. 20 cm.

Contribution à l'étude de l'influence des éléments météorologiques sur l'accroissement des forêts, par BERNARD PRIMAULT. *Thèse*. Extrait de *Geofisica pura e applicata*. Milano. Vol. XXIV, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Madagascar. Carte géologique mise à jour, en 1951, par HENRI BESAIRIE, à l'échelle du 1/1.000.000^e; 1 planche 84 × 63 cm.

Madagascar, feuilles du Sud et du Centre, publiées par le SERVICE GÉOGRAPHIQUE DE MADAGASCAR, 1952; 2 planches 84 × 63 cm.

Unions astronomique et géodésique-géophysique internationales. Bureau international de l'heure. *La deuxième opération internationale des Longitudes octobre-novembre*, 1933, par ARMAND LAMBERT, Mme P. DUBOIS et NICOLAS STOYKO. Paris, Hermann, 1938; 1 fasc. 27,5 cm.

Id. — *Adélaïde* (1938). *Alger* (1938). *Belgrade* (1938). *Ber-Rechid* (1938). *Bucarest, institut géographique militaire, Observatoire astronomique*. *Buenos-Aires-Canton* (1939). *Cap de Bonne-Espérance-Coïmbre-Cordoba-Dehra-Dun-Evanston-Gdynia* (1939). *Greenwich* (1938). *Hambourg* (*Observatoire de Bergedorf. Observatoire naval*). *Heidelberg-Kœnigstuhl-Ehlvan* (*Égypte*). *Honolulu-Niu* (*Iles Hawaii*) (1939). *Izaña* (*Iles Canaries*). *Kharkov* (*U. R. S. S.*). *Kital* (*U. R. S. S.*). *Kodaïkanal* (*Indes anglaises*). *Ksara* (*Liban*) (1939). *Lembang* (*Java*). *Leningrad-Lick* (*Mount-Hamilton*). *Liége-Lisbonne* (1941). *Madrid-Manille* (*Observatoire central*). *Melbourne-Milan-Mogadiscio-Montevideo-Moscou* (*Institut géodésique*) (1942). *Nankin-Neuchâtel-Ottawa* (*Dominion observatory*) (1947). Paris, Hermann; 12 fasc. 27,5 cm.

Aux sources de l'Orénoque, par JOSEPH GRELIER. Préface de CHARLES JACOB. Paris, La table ronde, 1954; 1 vol. 20,5 cm.

Comité national de géographie. *Assemblée générale du* 20 *mars* 1954; 4 p. dactylographiées, 27 cm.

Au sujet de l'orthopôle, par VICTOR THÉBAULT, *in Mathésis*. T. LXIII, nos 1-2, 1954. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 fasc. 25,5 cm.

Ministerio da agricultura. *Ensinar-Pesquisar Documentar-Cooperar. Dificuldades e facilidades do I. O em* 1952. Relatório de JOAQUIM BERTINO DE MORAES CARVALHO. Rio de Janeiro. Instituto de Oleos, 1953; 1 vol. 23 cm.

Geofisiske publikasjoner. Vol. XVIII, n° 7. *Results of the observations and photographic measurements of aurora in Southern norway and from ships in the atlantic during the polar year* 1932-1933, by CARL STØRMER. Oslo, Grøndahl and Sons, Boktrykkeri, 1953; 1 vol. 29,5 cm.

Plants and Vitamins, by WILLIAM HENRI SCHOPFER. Authorized translation by NORBERT L. NŒCKER. Foreword by WILLIAM J. ROBBINS. Waltham, Mass., published by The Chronica Botanica Company, 1949; 1 vol. 27 cm.

Régence de Tunis. Protectorat français. *Annales des mines et de la géologie*, n° 8. *Étude géologique de l'Atlas tunisien oriental, et Planches*, par GILBERT CASTANY. Besançon, Imprimerie de l'Est, 1951; 2 vol. 28 cm.

Actualités scientifiques et industrielles. MCXI. Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. I. *Glaciaire et périglaciaire de l'Ata Sund nord oriental. Groenland*, par MARC BOYÉ, 1950; II. *Flore et végétation de l'eqe. Groenland*, par H. DE LESSE, 1952; III. *Études de géomorphologie dynamique en Islande*, par PIERRE BOUT, 1953; IV. *Cryopédologie. Étude des sols gelés*, par ANDRÉ CAILLEUX et GÉRALD TAYLOR, 1954. Paris, Hermann et Cie, 4 vol. 25,5 cm.

Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. Expéditions antarctiques. Résultats scientifiques. N° S. IV 1. *Terre Adélie* 1951-1952. *Radioélectricité atmosphérique*, par MICHEL BARRÉ. Paris, 1953; N° N. V. *Les observations météorologiques de la station française du Groenland* 70° 55′ 03″ *N*-40° 38′ 22″ *W. Altitude* 2993 m. *Conditions atmosphériques en suface du* 5 *septembre* 1949 *au* 20 *juin* 1950. Fasc. I. *Relevés quotidiens*. Fasc. II. *Études et commentaires sur les observations*. Paris, 1954; 3 vol. 31 cm.

Id. — Bureau des recherches géologiques et physiques. *Liaisons gravimétriques Paris-Chamonix-Genève* (*20 novembre au 4 décembre* 1947) et *Paris-Toulouse-Pic du Midi de Bigorre* (*31 décembre* 1947 *au 12 janvier* 1948), par JEAN MARTIN et R. BOLLO. Préface de PIERRE LEJAY. Paris, Centre de documentation universitaire, 1948; 1 fasc. 27,5 cm.

Id. Fasc. 4 : *L'antarctique et le droit international*, par JEAN F. DA COSTA, 1948. Fasc. 5 *bis* : *Rapport préliminaire de la campagne préparatoire au Groenland* (1948) (Additif au fasc. 5). *Géodésie*. Fasc. 7 : *Campagne au Groenland* 1948. *Météorologie*, par MICHEL BOUCHÉ et GÉRALD TAYLOR. Fasc. 9 : *Expédition antarctique. Campagne préparatoire devant la terre Adélie* (1948-1949). *Rapports préliminaires*. Fasc. 10 : *Rapport préliminaire de la campagne au Groenland* (1949). Fasc. 14 : *Expédition en terre Adélie* (1949-1951). *Rapports préliminaires*. Fasc. 15 : *Campagne au Groenland*, 1950. *Rapports préliminaires*. Fasc. 16, 1953 : *Campagne au Groenland*, 1951. *Rapports préliminaires*. Fasc. 18, 1952 : *Travaux en Islande* 1950-1951. Fasc. 19, 1953 : *Ravitaillement aérien des expéditions françaises au Groenland* 1949-1950-1951. *Rapports préliminaires*. Fasc. 20 : *Expédition en terre Adélie* 1950-1952. *Rapports préliminaires*. Fasc. 21, 1953 : *Terre Adélie* 1950-1951. *Transmissions radioélectriques*, par MAURICE HARDERS. Fasc. 22, 1953 : *Hivernage au Groenland* 1950-1951. *Rapports préliminaires* ; 13 fasc. 27 cm.

Extraits des *Annales de géophysique*. T. VIII. Fasc. 1, 1952. *Nouvelles recherches sur les noyaux de condensation*, par HENRI DESSENS, C. LAFARGUE et P. STAHL. *Rapports scientifiques des expéditions polaires françaises* N IV 1. T. IX. Fasc. 1, 1953 : *La conductibilité électrique de l'air sur l'inlandsis groenlandais*, par P. PLUVINAGE et P. STAHL. Id. S. III 2 : *Sondages séismiques en terre Adélie*, par BERTRAND IMBERT. Id. S IV. 1. T. IX, Fasc. 2, 1953 : *Propriétés électriques du Blizzard*, par MICHEL BARRÉ. Id. S IV 2. T. IX, Fasc. 3, 1953 : *Enregistrement du champ magnétique terrestre à Port-Martin*, par PIERRE-NOËL MAYAUD. Id. SW 3 : *Travaux séismologiques de la première expédition en terre Adélie* (1950). *Installation et fonctionnement*, par FRANÇOIS TABUTEAU. Id. N III 2. T. IX, Fasc. 4, 1953 : *Sondages séismiques au Groenland* 1949-1950-1951. *Introduction*, par JEAN-PIERRE ROTHÉ. *Dispersion des ondes de surface dans la couche superficielle du glacier du Groenland*, par Mme W. JOBERT ; 9 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

